

**Unsicherheitsbilanzen in der quantitativen
FT-IR-Spektroskopie**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie
eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin
von

Dipl.-Chem. Hakan Peter Yozgatli
geboren am 25.10.1970 in Melle

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. J. Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Prof. Dr. B. Ronacher

Gutachter: 1. Prof. Dr. Dr. h.c. A. Zschunke
 2. Prof. Dr. M. Linscheid
 3. Prof. Dr. P. Reich

Tag der mündlichen Prüfung: 28.03.2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Grundlagen der FT-IR-Spektroskopie	8
2.1	Gerätetechnik	8
2.1.1	<i>Aufbau der FT-IR-Spektrometer IFS66 und IFS66v</i>	<i>9</i>
2.1.2	<i>Auflösung und spektrale Bandbreite</i>	<i>10</i>
2.1.3	<i>Endliche Apertur</i>	<i>11</i>
2.2	Fourier-Transformation	13
2.2.1	<i>Apodisation</i>	<i>14</i>
2.2.2	<i>Phasenkorrektur</i>	<i>16</i>
2.2.3	<i>Samplingpunktabstand</i>	<i>17</i>
2.3	Wechselwirkung zwischen Probe und Strahlung	18
2.3.1	<i>Absorption und Lambert-Beersches Gesetz</i>	<i>19</i>
2.3.2	<i>Reflexionen an den Probenoberflächen</i>	<i>20</i>
2.3.3	<i>Streuung</i>	<i>22</i>
2.4	Wellenzahl- und Transmissionsstandards	22
2.5	Fotometrische Richtigkeit	24
3	FT-IR-spektroskopische Messungen von Gläsern	25
3.1	Einfluss der Fourier-Transformation	26
3.1.1	<i>Apodisation und Auflösung</i>	<i>26</i>
3.1.2	<i>Phasenkorrektur</i>	<i>29</i>
3.2	Störungen durch die Probe	30
3.2.1	<i>Veränderung des Strahlenganges</i>	<i>30</i>
3.2.2	<i>Reflexionen an den Probenoberflächen</i>	<i>31</i>
3.2.3	<i>Spektrale Interferenzen</i>	<i>33</i>
3.2.4	<i>Homogenität des NPL-Standards</i>	<i>34</i>
3.2.5	<i>Temperatur</i>	<i>35</i>
3.3	Einfluss des Gerätes	36
3.3.1	<i>Offset der Nulllinie</i>	<i>36</i>
3.3.2	<i>Nichtlinearität des Detektors</i>	<i>36</i>
3.3.3	<i>Stabilität des Spektrometers</i>	<i>41</i>
3.3.4	<i>Signal-zu-Rausch-Verhältnis</i>	<i>42</i>

3.4	Messbedingungen für FT-IR-spektroskopische Messungen von Gläsern	44
3.4.1	FT-Parameter	45
3.4.2	Störungen durch die Probe	45
3.4.3	Gerätespezifische Einflussgrößen	46
3.5	Unsicherheitsbetrachtung	46
3.5.1	Allgemeines Verfahren zur Berechnung der Unsicherheit	47
3.5.2	Unsicherheiten der Transmissionen und Extinktionen	47
3.5.3	Unsicherheitsbetrachtung für die FT-IR-spektroskopische Bestimmung des Wassergehaltes in Kalk-Natron-Gläsern	51
4	FT-IR-spektroskopische Messungen von Flüssigkeiten	53
4.1	IUPAC-Standardintensitäten	54
4.1.1	Verfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten	54
4.1.2	Standardintensitäten ausgewählter Banden des Dichlormethans	55
4.1.3	Programm IRYTRUE zur Auswertung experimenteller Spektren	57
4.2	Einfluss der Fourier-Transformation	57
4.2.1	Apodisation und Auflösung	57
4.2.2	Phasenkorrektur	60
4.2.3	Samplingpunktabstand	62
4.3	Störungen durch die Probe	64
4.3.1	Reflexionen an den Probenoberflächen und Veränderungen des Strahlenganges durch die Probe	64
4.3.2	Spektrale Interferenzen	68
4.3.3	Schichtdickenbestimmung	71
4.3.4	Temperatur und molare Konzentration	73
4.4	Einfluss des Gerätes	74
4.4.1	Nichtlinearität des Detektors	74
4.4.2	Stabilität des Spektrometers	77
4.4.3	Signal-zu-Rausch-Verhältnis	79
4.5	Messbedingungen für FT-IR-spektroskopische Messungen von Dichlormethan	80
4.5.1	FT-Parameter	80
4.5.2	Störungen durch die Probe	81
4.5.3	Gerätespezifische Einflussgrößen	81
4.6	Unsicherheitsbetrachtung	82
4.6.1	Unsicherheiten der Extinktionen und Bandenflächen	82
4.6.2	Unsicherheit von E^{Ref} , c_{mol} und d	84
4.6.3	Kombinierte Unsicherheiten	84

4.7	Quantitative Bestimmung von Dichlormethan.....	86
4.7.1	Unsicherheit der Extinktionen und Bandenflächen.....	87
4.7.2	Unsicherheit der Konzentration $c_{DCM, IR}$	90
4.7.3	Unsicherheit der Konzentration $c_{DCM, th}$	90
4.7.4	Richtigkeitskontrolle.....	94
5	Anwendung der KBr-Pressstechnik.....	99
5.1	Herstellung der KBr-Presslinge.....	100
5.2	Einfluss der Partikelgröße.....	101
5.3	Einfluss der Homogenität.....	104
5.4	Messbedingungen für quantitative Bestimmungen von Calciumcarbonat.....	106
5.5	Kalibrierung und Unsicherheitsbetrachtung.....	107
5.5.1	Unsicherheit der Eingangsgrößen.....	107
5.5.2	Kalibrierung des Verfahrens.....	108
5.5.3	Richtigkeitskontrolle.....	109
6	Zusammenfassung.....	116
7	Anhang.....	120
7.1	Messbedingungen und Geräteeinstellungen.....	120
7.2	Berechnung symmetrischer Interferogramme.....	122
7.2.1	Simuliertes Glasspektrum.....	122
7.2.2	Spektren mit einer schmalen Bande.....	123
7.3	Berechnung unsymmetrischer Interferogramme.....	124
7.4	Berechnung optischer Konstanten von Mischungen.....	125
	Literaturverzeichnis.....	126

Abkürzungen und häufig verwendete Symbole

α	integraler Extinktionskoeffizient
γ	thermischer Ausdehnungskoeffizient
δ, Δ_{\max}	Gangunterschied, maximaler Gangunterschied
ε	molarer (dekad.) Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ρ	Dichte

A	Bandenfläche
$B(\tilde{\nu})$	Intensität im Einstrahlspektrum bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
c	Konzentration
d	Schichtdicke
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DTGS	deutერიertes Triglycinsulfat
E	Extinktion
FFT	Fast-Fourier-Transform
FT	Fourier-Transformation
FWHH	volle Bandenbreite bei halber Höhe (Halbwertsbreite)
$I(\delta)$	Intensität im Interferogramm beim Gangunterschied δ
IR	Infrarot
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k	Absorptionsindex
K	linearer (dekad.) Absorptionskoeffizient
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid
MIR	mittleres Infrarot
n	Brechungsindex
NIST	National Institute of Standards and Technology
NPL	National Physical Laboratory
r	Reflexionsgrad
RMS	root of mean squares
S/N	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
T	Transmission
w	Massenanteil
x	Auslenkung des beweglichen Spiegels
ZFF	Zerofilling-Faktor

1 Einleitung

Die IR-Spektroskopie wird überwiegend in der Strukturaufklärung und zur Identifizierung unbekannter Substanzen eingesetzt. Sie findet aber auch als quantitatives Analyseverfahren routinemäßig Verwendung. Entsprechend den Qualitätsanforderungen an akkreditierte Prüf- und Kalibrierlaboratorien, die u.a. in der Norm ISO/IEC 17025 [1] formuliert sind, ist es erforderlich, ein Analyseverfahren bezüglich seiner Zuverlässigkeit zu bewerten. Hierfür ist eine Validierung des Verfahrens notwendig mit dem Ziel nachzuweisen, dass das Analyseverfahren die an es gestellten Anforderungen erfüllt [2]. Ein wichtiges Element der Validierung ist die Bestimmung der Genauigkeit des Verfahrens, ohne deren Kenntnis eine Vergleichbarkeit der in verschiedenen Laboratorien und mit unterschiedlichen Spektrometern ermittelten Analysenergebnisse nicht gewährleistet ist. Ein quantitatives Maß für die Genauigkeit des Verfahrens ist die Messunsicherheit. Um das Verfahren zur Ermittlung der Messunsicherheit zu vereinheitlichen und so eine höhere Vergleichbarkeit analytischer Ergebnisse zu erreichen, ist von der International Organization for Standardization (ISO) ein Leitfaden herausgegeben worden [3], der auch in deutscher Übersetzung vorliegt [4]. Das in diesem Leitfaden vorgestellte Konzept ist für die Bestimmung der Messunsicherheit chemischer Analysen in einem von EURACHEM herausgegeben Leitfaden präzisiert worden [5].

Ziel dieser Arbeit ist eine systematische Untersuchung zahlreicher Einflussgrößen, die zur Messunsicherheit typischer FT-IR-spektroskopischer Analysen von Flüssigkeiten und Feststoffen beitragen, und das Aufstellen von Unsicherheitsbilanzen nach dem in [5] beschriebenen Verfahren. Ein geeignetes Hilfsmittel für die Überprüfung der Richtigkeit analytischer Messungen sind Standards oder Referenzmaterialien [6] [7]. Eine Reihe von Wellenzahl- und Transmissionsstandards, die für den Bereich der IR-Spektroskopie zur Verfügung stehen, sind in Abschnitt 2.4 genannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein zertifizierter Transmissionsstandard des National Physical Laboratory (NPL), der aus einem Schott NG11 Neutralglasfilter der Schichtdicke 1 mm besteht, für die Überprüfung der Ordinatenrichtigkeit FT-IR-spektroskopischer Messungen verwendet. Daneben wurde die Ordinatenrichtigkeit durch einen Vergleich experimentell bestimmter Extinktionskoeffizienten des Dichlormethans mit Standardwerten, die von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) veröffentlicht worden sind, überprüft. Die Einflussgrößen, die bei der Überprüfung der Ordinatenrichtigkeit FT-IR-spektroskopischer Transmissionsmessungen berücksichtigt werden müssen, sind:

1. systematische Abweichungen durch die Fourier-Transformation,
2. Störungen durch die Probe, zu denen u.a. Reflexionen an den Probenoberflächen, die Homogenität der Probe und Veränderungen des Strahlenganges durch die Probe gehören, und
3. gerätespezifische Parameter, insbesondere die Stabilität des Spektrometers, das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die Nichtlinearität des Detektors.

Im Bereich der Gasanalytik können Extinktionskoeffizienten reiner Substanzen für quantitative Bestimmungen einzelner Komponenten in Gasmischungen verwendet werden. Diese Vorgehensweise entspricht einem Absolutverfahren und bedarf keiner eigenen Kalibrierung. Am Beispiel der quantitativen Bestimmung von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff wurde untersucht, inwieweit diese Vorgehensweise mit Hilfe der von der IUPAC publizierten Extinktionskoeffizienten bei Flüssigkeiten anwendbar ist.

Bei Anwendung der KBr-Pressetechnik ist wegen des hohen Einflusses der Partikelgröße des Analyten und der Inhomogenität der Presslinge auf die Transmissionsspektren eine Verwendung tabellierter Extinktionskoeffizienten für quantitative Bestimmungen mit sehr hohen Unsicherheiten verbunden. Eine Kalibrierung des Verfahrens ist daher unumgänglich. Anhand von Calciumcarbonat als Beispiel für einen Feststoff wurde untersucht, wie stark die Spektren durch die Partikelgröße und durch die Inhomogenität der Presslinge beeinflusst werden. Für die quantitative Bestimmung von Calciumcarbonat wurde eine Kalibrierung durchgeführt und das Verfahren durch Vergleich der IR-spektroskopisch bestimmten Massenanteile mit den gravimetrischen Werten für eine Vielzahl von Testproben bekannter Zusammensetzung bezüglich seiner Richtigkeit überprüft.

2 Grundlagen der FT-IR-Spektroskopie

Die Anwendung interferometrischer Messtechniken in der Spektroskopie geht auf die Entwicklung eines Interferometers durch A. A. Michelson im Jahre 1880 zurück. Gemeinsam mit Lord Rayleigh erkannte er, dass aus dem Messsignal des Interferometers, dem Interferogramm, ein Spektrum mittels Fourier-Transformation (FT) berechnet werden kann. Hierfür konstruierte er einen mechanischen „Computer“, der immerhin 80 Datenpunkte verarbeiten konnte [8]. Entscheidende Schritte, die zu einer weitgehenden Verbreitung kommerziell erhältlicher FT-IR-Spektrometer geführt haben, waren die Wiederentdeckung des FFT-(Fast-Fourier-Transform)-Algorithmus durch J. W. Cooley und J. W. Tukey im Jahr 1964 sowie die rasante Entwicklung im Bereich der Computertechnik vor allem seit den achtziger Jahren.

Bereits in den fünfziger Jahren erkannten P. Fellgett und P. Jacquinot, dass FT-IR-Spektrometer gegenüber dispersiven Geräten entscheidende Vorteile ausweisen. In FT-IR-Spektrometern werden anstelle von Spaltöffnungen kreisförmige Aperturblenden eingesetzt. Dies ermöglicht wegen der größeren durchstrahlten Fläche einen sehr viel höheren Strahlungsdurchsatz und führt so zu einem deutlich höherem Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Spektrum (Jacquinot-Vorteil). Eine weitere Eigenschaft von FT-Geräten ist, dass alle Wellenlängen gleichzeitig gemessen werden (Multiplex- oder Fellgett-Vorteil). Hierdurch erreicht man gegenüber dispersiven Geräten sehr viel kürzere Messzeiten bei gleichem Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Das Rauschen kann wegen der kurzen Messzeiten pro Scan durch Akkumulation vieler Interferogramme verringert werden. Als dritter Vorteil wird oft auch die sehr hohe Wellenzahlstabilität von FT-IR-Spektrometern genannt (Connes-Vorteil).

Für das Verständnis, wie sich die Messbedingungen und Geräteeigenschaften eines Spektrometers auf die Spektren auswirken, ist die Kenntnis des Aufbaus und der Funktionsweise eines FT-IR-Spektrometers erforderlich. Auf den folgenden Seiten werden daher die wesentlichen Grundlagen der FT-IR-Spektroskopie dargestellt. Weitergehende Informationen zur Gerätetechnik und zu den theoretischen Grundlagen findet man u.a. in den Monographien von R. J. Bell [8] sowie P. R. Griffiths und J. A. de Haseth [9].

2.1 Gerätetechnik

Das wesentliche Bauelement eines FT-IR-Spektrometers ist das Interferometer. Die Mehrzahl der kommerziell erhältlichen Geräte enthalten Interferometer, die auf der ursprünglichen Konstruktion von Michelson beruhen.

2.1.1 Aufbau der FT-IR-Spektrometer IFS66 und IFS66v

In Abb. 1 ist der optische Aufbau des Spektrometers IFS66 der Fa. Bruker (Ettlingen) für Messungen im MIR-Bereich schematisch dargestellt.

Die von der Strahlungsquelle emittierte Strahlung wird auf das Interferometer gelenkt und trifft dort auf einen Strahlteiler, der im Idealfall 50 % der Strahlung reflektiert und 50 % durchlässt. Die resultierenden Teilstrahlen werden durch Reflexion an zwei Spiegeln, von denen einer fest montiert, der andere in Richtung der optischen Achse beweglich ist, am Strahlteiler rekombiniert und zur Interferenz gebracht. Die Hälfte dieser Strahlung ist zur Strahlungsquelle hin gerichtet und geht für die Messung verloren. Die andere Hälfte verlässt das Interferometer in Richtung Probenraum, wird dort auf die Probe fokussiert und trifft schliesslich auf den Detektor.

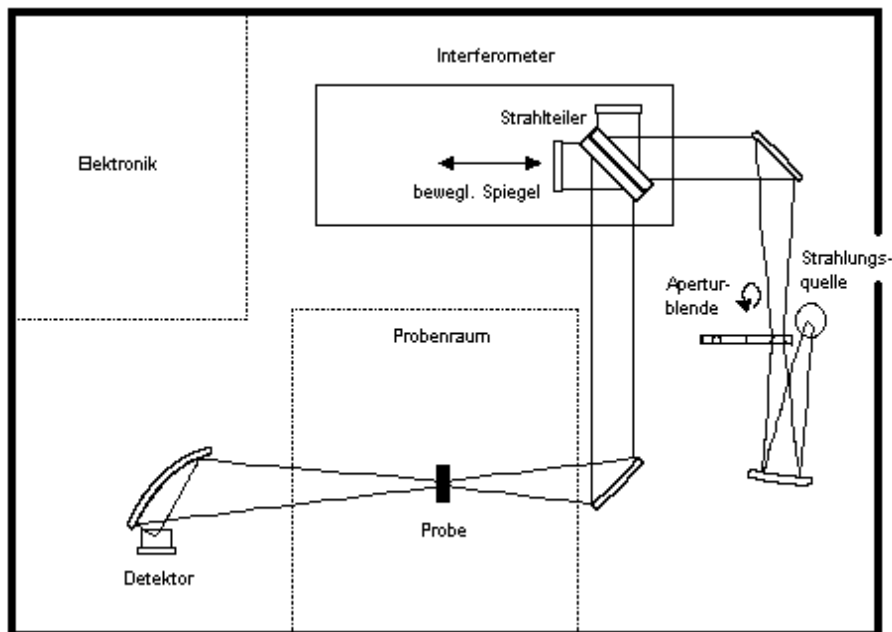


Abb. 1: Schematischer Aufbau des IFS66

Am IFS66 liegt eine $f/4$ -Optik vor, d.h., das Verhältnis des Strahldurchmessers zur Brennweite des auf die Probe abbildenden Spiegels beträgt $1:4$. Die äußeren Randstrahlen treffen demzufolge mit einem Winkel von etwa 7° auf die Probenoberfläche. Der Durchmesser der Aperturblende wird im Verhältnis $1:1$ auf die Probenoberfläche abgebildet. Das IFS66v der Fa. Bruker beruht auf dem gleichen optischen Aufbau. Allerdings ist bei diesem Gerät der Durchmesser des Fokus im Probenraum gegenüber dem Durchmesser der Aperturblende leicht vergrößert, das Abbildungsverhältnis beträgt $1.2:1$. Der Probenraum des IFS66v ist im Gegensatz zum dem des IFS66, der permanent mit getrockneter Luft gespült wird, evakuierbar. Für Messungen im MIR-

Bereich werden an beiden Spektrometern folgende optische Komponenten standardmäßig eingesetzt: ein Globar als Strahlungsquelle, ein KBr/Ge-Strahlteiler und ein pyroelektrischer DTGS-Detektor.

2.1.2 Auflösung und spektrale Bandbreite

Durch die Auslenkung des beweglichen Spiegels um eine Weglänge x aus der Position $x = 0$, bei der die beiden Spiegel den gleichen Abstand zum Strahlteiler haben, entsteht zwischen den beiden Teilstrahlen ein Gangunterschied von $\delta = 2 \cdot x$. Am Detektor wird die Intensität der Strahlung in Abhängigkeit des Gangunterschiedes δ gemessen. Für eine monochromatische Strahlungsquelle, wie z.B. einen Laser, erhält man ein Kosinus-Signal. Bei Vorliegen einer polychromatischen Strahlungsquelle setzt sich das Signal durch Überlagerung der Kosinus-Funktionen aller vorhandenen Wellenlängen im Spektrum zusammen. Da am Nullpunkt für alle Wellenlängen der Kosinus gleich eins ist, liegt an dieser Position ein ausgeprägtes Maximum vor. In Richtung höherer Gangunterschiede flachen die Amplituden infolge destruktiver Interferenz rasch ab (vgl. Abb. 4 auf S. 13). Für ein „ideales“ Interferogramm $I(\delta)$ gilt:

$$(2.1) \quad I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \tilde{\nu} \cdot \delta) d\tilde{\nu}$$

$B(\tilde{\nu})$ ist die Intensität des Spektrums bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, die in der Infrarotspektroskopie gegenüber der Wellenlänge λ bevorzugt wird und mit dieser im Zusammenhang $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 10^4 / \lambda [\mu\text{m}]$ steht.

In der Praxis können die Spiegelwege nicht unendlich lang werden. Die maximale Auslenkung des beweglichen Spiegels (und damit die Länge des Interferogramms) begrenzt die maximale Auflösung, die im Spektrum erreicht wird. Soll z.B. ein Dublett durch die FT vollständig in zwei Linien getrennt werden, deren Lagen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ sich um den Betrag $\Delta\tilde{\nu}$ unterscheiden, so muss das Interferogramm mindestens bis zu einem Gangunterschied von $\Delta_{\text{max}} = 1 / \Delta\tilde{\nu}$ gemessen werden. Die Auflösung ist also umgekehrt proportional zur maximalen Auslenkung des Spiegels¹.

Eine weitere Abweichung von der idealen Form ist, dass experimentell gemessene Interferogramme nicht als kontinuierliche Funktion aufgezeichnet werden, sondern immer in Form digitalisierter Datenpunkte vorliegen. Um äquidistante Punkte, an denen das Interferogramm abgespeichert wird, festzulegen, wird parallel zur Infrarotstrahlung das Signal eines He-Ne-Lasers in das Interferometer gelenkt und das modulierte Signal mit einer Detektordiode verfolgt. Die Nulldurchgänge des Interferenzmusters (oder Vielfache

¹ Die spektrale Auflösung ist in der Praxis etwas höher, da die beiden Linien bei diesem Gangunterschied *vollständig* getrennt werden.

dieses Intervalls) definieren sehr genau die Positionen des beweglichen Spiegels, an denen das Interferogramm abgespeichert wird. Gemäß dem Nyquist-Kriterium bestimmt das Abtastintervall Δx im Interferogramm die spektrale Bandbreite, innerhalb der ein Spektrum noch eindeutig dargestellt werden kann. Es gilt:

$$(2.2) \quad \tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{\min} = 1/(2 \cdot \Delta x),$$

worin $\tilde{\nu}_{\max}$ und $\tilde{\nu}_{\min}$ für die obere und untere Faltungsgrenze stehen. Für ein Abtastintervall von $0.3164 \mu\text{m}$ (entsprechend jedem Nulldurchgang der He-Ne-Laserwellenlänge $0.6328 \mu\text{m}$) umfasst die spektrale Bandbreite also den Bereich von 0 bis 15800 cm^{-1} .

2.1.3 Endliche Apertur

Im Idealfall sind alle Strahlen, die in das Interferometer gelangen, parallel zur optischen Achse und haben daher immer den gleichen Gangunterschied. Dies wäre nur mit punktförmigen Strahlungsquellen realisierbar. In der Praxis führen die räumlichen Ausmaße der Strahlungsquelle dazu, dass auch Strahlen in das Interferometer gelangen, die schräg zur optischen Achse verlaufen und daher einen größeren Gangunterschied als der zentrale Strahl aufweisen (Abb. 2). Infolge dieser Strahldivergenz wird die maximal erreichbare Auflösung im Spektrum begrenzt.

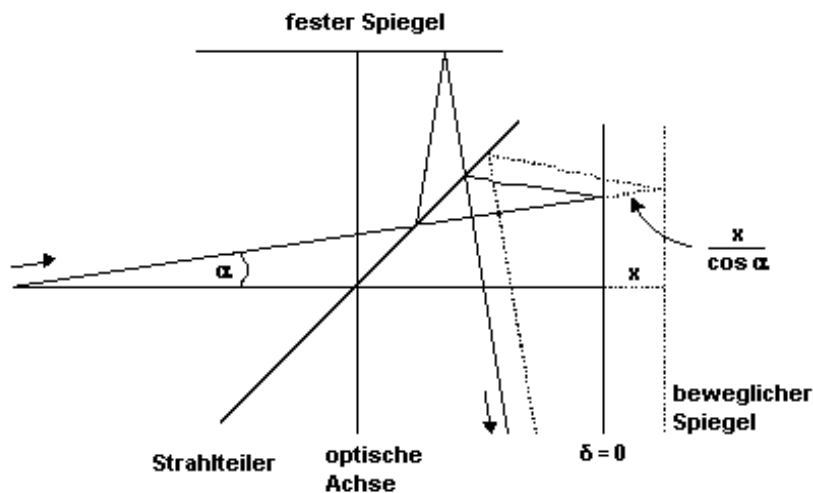


Abb. 2: Schematische Darstellung des Gangunterschiedes zwischen zentralem und schrägem Strahl mit einem Divergenzwinkel 2α [9]

Für einen Strahl, der mit einem Divergenzwinkel 2α durch das Interferometer geht, beträgt für kleine Winkel α die Differenz der Gangunterschiede zwischen zentralem und schrägem Strahl $x \cdot \alpha^2$. Um die auftretenden Divergenzwinkel ausreichend klein zu halten, werden die äußeren Randstrahlen durch eine kreisförmige Aperturblende

zwischen Strahlungsquelle und Interferometer, die oft auch als Jaquinot-Blende bezeichnet wird, abgeblockt.

An den Spektrometern IFS66 und IFS66v können Aperturblenden mit Durchmessern zwischen 0.25 und 12 mm ausgewählt werden. Der für eine Auflösung $\Delta\tilde{\nu}$ und einer höchsten Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\max}$ im Spektrum maximal zulässige Aperturdurchmesser A_{\max} kann nach folgender Gleichung berechnet werden [10]:

$$(2.3) \quad A_{\max} = F \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot \Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{\max}}}$$

F ist die Brennweite des Parabolspiegels vor dem Interferometer und beträgt bei den Spektrometern IFS66 und IFS66v 153.50 mm.

Da die insgesamt auf den Detektor fallende Strahlungsintensität durch die Größe der Aperturblende bestimmt wird, kann eine Verkleinerung des Blendendurchmessers auch dann erforderlich sein, wenn der verwendete Detektor bei großen Durchmessern nichtlineares Verhalten infolge von Sättigung zeigt.

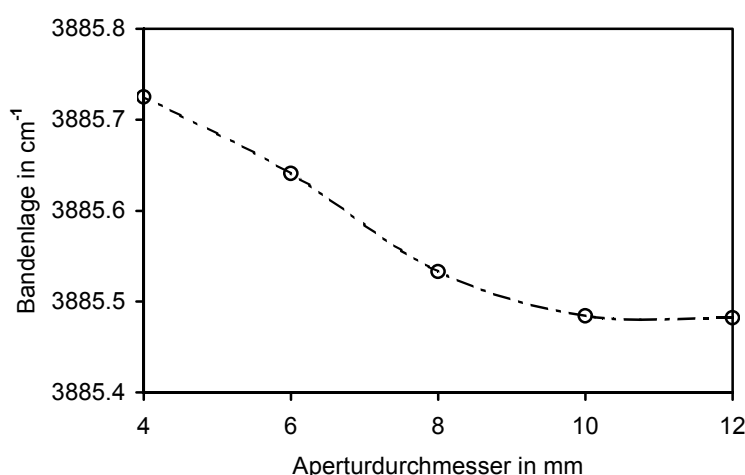


Abb. 3: Abhängigkeit der Bandenlage einer bei ca. 3885 cm^{-1} liegenden Wasserdampfbande vom Aperturdurchmesser (gemessen am IFS66 mit einer Auflösung von 0.5 cm^{-1})

Weiterhin zu beachten ist, dass infolge der Strahldivergenz experimentell erhaltene Bandenlagen zu niedrigeren Werten gegenüber dem „wahren“ Wert verschoben sind. Bei unterschiedlichen Aperturdurchmessern aufgezeichnete Spektren zeigen demzufolge unterschiedliche Bandenlagen (Abb. 3).

2.2 Fourier-Transformation

Der nächste Schritt, der sich an die in Abschnitt 2.1 beschriebene Messung eines Interferogramms anschliesst, ist die Berechnung des Spektrums mittels FT. Da FT-IR-Spektrometer Einstrahlgeräte sind, ist das Ergebnis der FT immer erst ein Einstrahlspektrum (s. Abb. 4). Die Transmissions- oder Extinktionsspektren einer Probe werden aus den Einstrahlspektren der Hintergrund- und Probenmessung, die hintereinander durchgeführt werden müssen, berechnet.

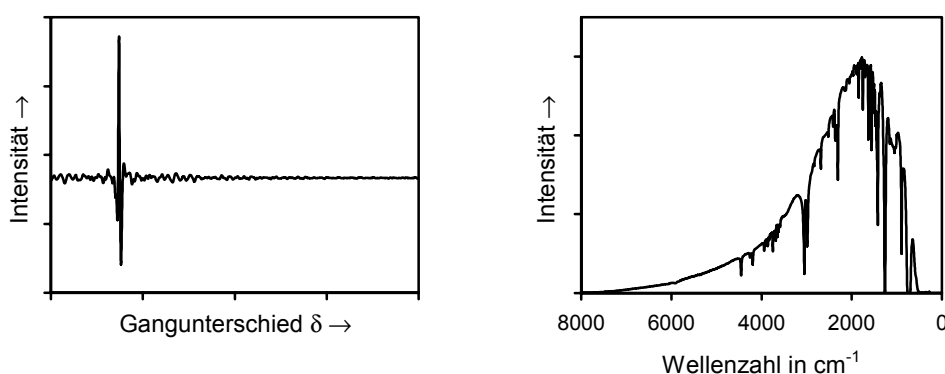


Abb. 4: Ausschnitt aus einem realen Interferogramm (links) und zugehöriges Einstrahlspektrum (rechts) von Dichlormethan

Die in Abschnitt 2.1.2 aufgeführten nicht-idealen Eigenschaften experimenteller Interferogramme machen eine Modifikation der in Gleichung (2.1) gegebenen idealen Form notwendig: Die Grenzen müssen auf endliche Werte gesetzt werden, und die kontinuierlichen Variablen δ und $\tilde{\nu}$ sind durch diskrete zu ersetzen. Eine weitere nicht-ideale Eigenschaft ist, dass die Interferogramme aufgrund optischer und elektronischer Effekte im allgemeinen unsymmetrisch um das Maximum sind und der Punkt $\delta = 0$ nicht exakt mit dem Maximum zusammenfällt. Beides macht eine Berücksichtigung von Sinus-Termen neben den Kosinus-Termen erforderlich. Der Berechnung der Spektren aus einem Interferogramm mit N Datenpunkten liegt damit folgende Gleichung zugrunde:

$$(2.4) \quad B(\tilde{\nu}_j) = \sum_{i=0}^{N-1} I(\delta_i) \cdot \{ \cos(2\pi\tilde{\nu}_j\delta_i) + i \cdot \sin(2\pi\tilde{\nu}_j\delta_i) \} \quad (j = 0, \dots, N-1)$$

Mathematisch äquivalent hierzu ist die Schreibweise in der Exponentialform:

$$(2.5) \quad B(\tilde{\nu}_j) = \sum_{i=0}^{N-1} I(\delta_i) \cdot \exp(i \cdot 2\pi\tilde{\nu}_j\delta_i) \quad (j = 0, \dots, N-1)$$

Das Abschneiden der Interferogramme bei endlicher Länge und die unsymmetrische Form können zu starken Verfälschungen der Spektren bei der FT führen und müssen durch mathematische Operationen berücksichtigt werden.

2.2.1 Apodisation

So wie bei dispersiven Spektrometern die Spaltfunktion des Monochromators die Linienform mitbestimmt - das „wahre“ Spektrum ist mit der Dreieckfunktion gefaltet -, so wird auch bei FT-IR-Spektrometern das natürliche Linienprofil durch ein charakteristisches, instrumentelles Linienprofil verfälscht, das durch die endliche Auflösung bzw. durch die endliche Länge realer Interferogramme verursacht wird.

Mathematisch kann ein endlich langes Interferogramm als Produkt eines unendlich langen Interferogramms und einer Rechteckfunktion dargestellt werden, die für Gangunterschiede von $-\Delta_{\max}$ bis $+\Delta_{\max}$ den Wert 1 und außerhalb dieser Grenzen den Wert 0 annimmt. Die FT des unendlich langen Interferogramms liefert als Ergebnis das „wahre“, unverfälschte Spektrum. Durch die FT der Rechteckfunktion wird eine Funktion der Form $\{\sin(x) / x\}$ erhalten („sinc-Funktion“), die das instrumentelle Linienprofil darstellt und den Einfluss der endlichen Auflösung wiedergibt. Gemäß dem Faltungstheorem der Fourier-Analyse ist die FT eines Produktes zweier Funktionen gleich dem Faltungsintegral über die Fourier-Transformierten der einzelnen Funktionen. D.h., das „wahre“ Spektrum ist mit der sinc-Funktion gefaltet. Dies kann insbesondere dann, wenn die wahre Halbwertsbreite der zu untersuchenden Bande in der gleichen Größenordnung wie die instrumentelle Auflösung liegt, in den Flanken von Absorptionsbanden zu unerwünschten, sinusförmigen Seitenmodulationen führen. Diese Seitenmodulationen sind reine Artefakte und entsprechen keinen spektralen Eigenschaften der Probe. Um diesen Effekt zu unterdrücken, wird daher vor der FT die sogenannte „Apodisation“ durchgeführt.

Bei der Apodisation wird das Interferogramm mit einer „Apodisationsfunktion“ multipliziert, die an den Rändern bei $-\Delta_{\max}$ und $+\Delta_{\max}$ weniger abrupt abbricht als die Rechteckfunktion, da dieser abrupte Abbruch die Ursache für das Auftreten der Seitenmodulationen ist. In Abb. 5 sind die Rechteckfunktion und Beispiele für gängige Apodisationsfunktionen sowie die zugehörigen instrumentellen Linienprofile dargestellt. Wie zu erkennen ist, sind im Verlauf der instrumentellen Linienformen für die Funktionen Happ-Genzel, Blackman-Harris 3-Term und die Dreieckfunktion die Seitenmodulationen gegenüber denen, die im Verlauf der sinc-Funktion auftreten, deutlich unterdrückt.

Die spektrale Intensität in den instrumentellen Linienprofilen ist nicht mehr exakt an der gewünschten Position $\tilde{\nu} = 0$ lokalisiert, sondern ist über die Fläche des Zentralpeaks verteilt und fließt auch in die Nebenmaxima. D.h., die Faltung eines Spektrums mit einem instrumentellen Linienprofil hat eine Veränderung des natürlichen Linienprofils im Spektrum zur Folge. Im Extinktionsspektrum nimmt die Höhe einer Absorptionsbande ab und gleichzeitig die Halbwertsbreite zu. Dieser Effekt wirkt sich bei Einstellen unterschiedlicher Apodisationsfunktionen unterschiedlich stark aus, da sich die

instrumentellen Linienprofile der verschiedenen Apodisationsfunktionen auch durch die Höhe und die Halbwertsbreite des Zentralpeaks unterscheiden. Da die Flächen des Zentralpeaks in den instrumentellen Linienprofilen nur wenig voneinander abweichen, ist die Fläche einer Absorptionsbande nahezu unabhängig von der Wahl der Apodisationsfunktion.

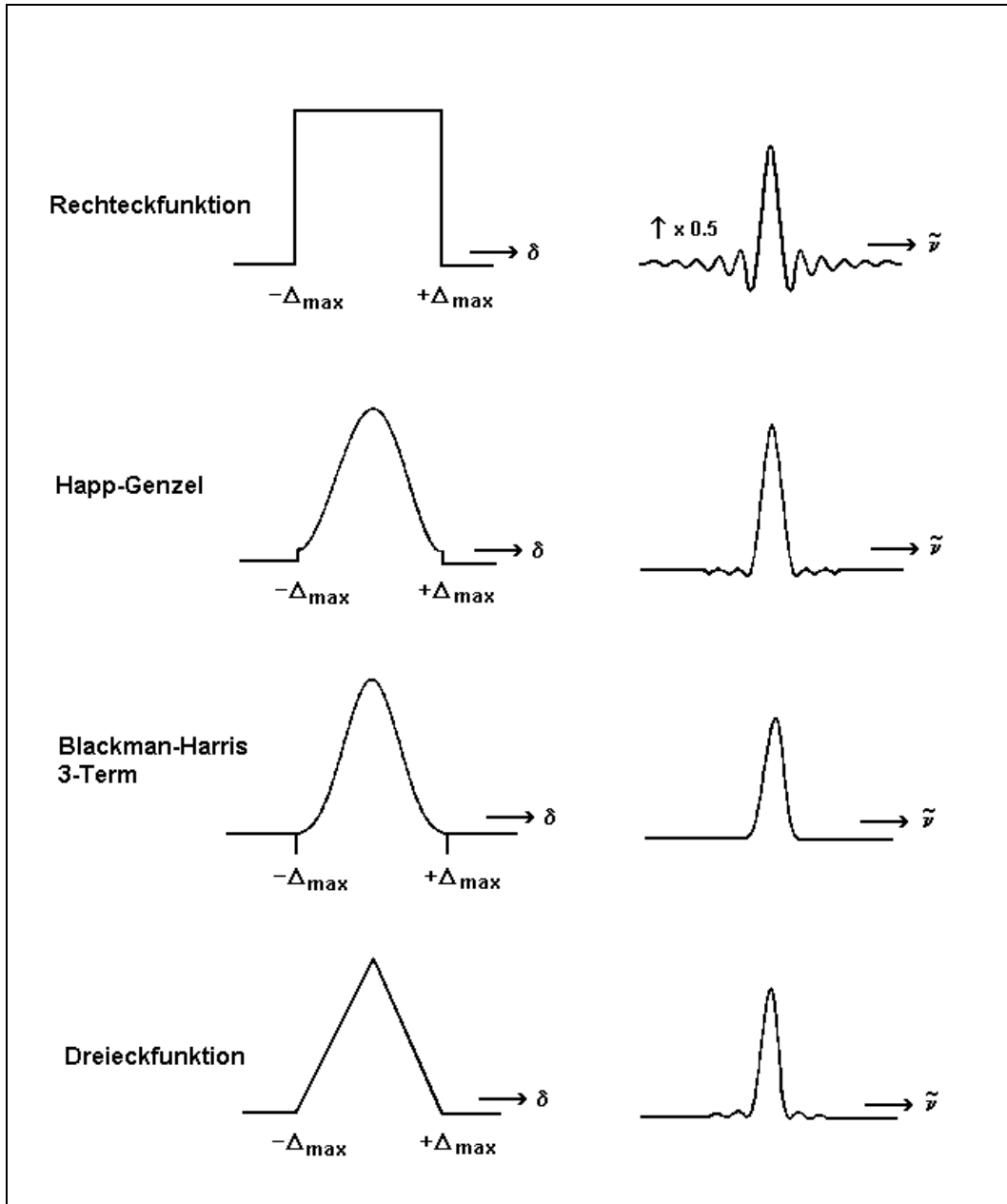


Abb. 5: Rechteckfunktion und verschiedene Apodisationsfunktionen (links) sowie die dazugehörigen instrumentellen Linienformen (rechts) [11]

Die Halbwertsbreite des Zentralpeaks in einem instrumentellen Linienprofil definiert die höchste Auflösung, die mit einer gegebenen Apodisationsfunktion erreicht werden kann. Neben der Verfälschung des Bandenprofils einer Absorptionsbande ist mit der

Apodisation demzufolge eine Verringerung der spektralen Auflösung verbunden. Die Wahl einer Apodisationsfunktion sollte daher immer von der Problemstellung abhängig gemacht werden.

2.2.2 Phasenkorrektur

Die FT eines realen Interferogrammes nach Gleichung (2.4) bzw. Gleichung (2.5) liefert als Ergebnis ein - im mathematischen Sinne - komplexes Spektrum $B'(\tilde{\nu})$, das in der algebraischen Form als die Summe eines Realteils $\text{Re}(\tilde{\nu})$ und eines Imaginärteils $\text{Im}(\tilde{\nu})$ geschrieben werden kann:

$$(2.6) \quad B'(\tilde{\nu}) = \text{Re}(\tilde{\nu}) + i \cdot \text{Im}(\tilde{\nu})$$

bzw. in der Exponentialform als das Produkt des gesuchten reellen Spektrums $|B(\tilde{\nu})|$ und einer komplexen Exponentialfunktion $\exp(i \cdot \Theta(\tilde{\nu}))$, die das „Phasenspektrum“ $\Theta(\tilde{\nu})$ enthält:

$$(2.7) \quad B'(\tilde{\nu}) = |B(\tilde{\nu})| \cdot \exp(i \cdot \Theta(\tilde{\nu}))$$

Um aus dem komplexen Spektrum $B'(\tilde{\nu})$ das reelle Spektrum $B(\tilde{\nu})$ zu berechnen, muss eine sogenannte „Phasenkorrektur“ durchgeführt werden. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden: Die Interferogramme werden doppelseitig (also mit einem Gangunterschied von $-\Delta_{\max}$ bis $+\Delta_{\max}$) oder einseitig (0 bis $+\Delta_{\max}$) gemessen. Bei doppelseitigen Interferogrammen kann das gesuchte Spektrum als Absolutbetrag des komplexen Spektrums berechnet werden (Power-Verfahren):

$$(2.8) \quad |B(\tilde{\nu})| = \sqrt{\text{Re}(\tilde{\nu})^2 + \text{Im}(\tilde{\nu})^2}$$

Wie u.a. von R. J. Bell [8] gezeigt wurde, treten bei diesem Verfahren im Spektrum $|B(\tilde{\nu})|$, das als Magnitude-Spektrum bezeichnet wird, keine Phasenfehler auf. Allerdings werden wegen der Quadrierung die Rauschamplituden nicht richtig wiedergegeben. In extremen Fällen kann das Rauschen um den Faktor $\sqrt{2}$ zu hoch sein.

Bei einseitigen Interferogrammen ist dieses Verfahren nicht anwendbar. Die Berechnung des gesuchten Spektrums kann in diesen Fällen durch Multiplikation des komplexen Spektrums mit der Inversen der Exponentialfunktion in Gleichung (2.7) erfolgen (Mertz-Verfahren):

$$(2.9) \quad B(\tilde{\nu}) = B'(\tilde{\nu}) \cdot \exp(-i \cdot \Theta(\tilde{\nu}))$$

Das hierfür erforderliche Phasenspektrum wird aus einem kurzen, beidseitig gemessenen Abschnitt des Interferogramms nach folgender Gleichung berechnet:

$$(2.10) \quad \Theta(\tilde{\nu}) = \arctan\left(\frac{\text{Re}(\tilde{\nu})}{\text{Im}(\tilde{\nu})}\right)$$

Da die Phase nur wenig mit der Wellenzahl variiert, ist eine niedrige Auflösung hierfür völlig ausreichend. Durch Festlegen dieser „Phasenauflösung“ wird auch die Länge des beidseitigen Abschnitts im Interferogramm festgelegt.

Ein weitere Möglichkeit zur Phasenkorrektur bietet das Forman-Verfahren. Während das Verfahren nach Mertz auf Spektrenebene, also nach der FT, durchgeführt wird, erfolgt beim Forman-Verfahren die Korrektur auf Interferogrammebene. Wie beim Mertz-Verfahren wird das Phasenspektrum aus einem kurzen, beidseitigen Abschnitt des Interferogramms ermittelt. Durch inverse FT wird hieraus das Interferogramm des Phasenspektrums berechnet. Die Faltung mit dem Interferogramm der Probe liefert ein symmetrisches, phasenkorrigiertes Interferogramm, aus dem schließlich das gesuchte Spektrum durch FT berechnet werden kann.

Das weiterhin in der Spektrometer-Software OPUS-NT der Fa. Bruker implementierte Verfahren „Doubled-Phase“ ist nur bei speziellen Anwendungen von Interesse. Bei „gewöhnlichen“ Transmissionsmessungen liefert dieses Verfahren die gleichen Ergebnisse wie das Mertz-Verfahren. Näheres findet man in einer Arbeit von M. S. Hutson und M. S. Braiman [12].

2.2.3 Samplingpunktabstand

Die FT wird nur in seltenen Fällen direkt nach Gleichung (2.4) bzw. Gleichung (2.5) berechnet. FFT-(Fast-Fourier-Transform)-Algorithmen verringern die Anzahl der erforderlichen Rechenschritte und führen so zu einer drastischen Verkürzung der Rechenzeit. Die Anwendung von FFT-Algorithmen ist im allgemeinen an die Bedingung geknüpft, dass die Anzahl der Datenpunkte ein Vielfaches von 2 ist.

Für eine Auflösung von 2 cm^{-1} ist gemäß Abschnitt 2.1.2 ein Gangunterschied von 0.5 cm erforderlich. An den Spektrometern IFS66 und IFS66v wird der Spiegel allerdings nur 90 % entlang dieses Gangunterschiedes bewegt, da dies in der Praxis ausreicht, um die gewünschte spektrale Auflösung zu erreichen (vgl. Fußnote 1 auf S. 10). Bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} entspricht das also einem Gangunterschied von 0.45 cm und damit 14218 Datenpunkten in einem einseitigen Interferogramm bei einem Abtastintervall von $0.3164\text{ }\mu\text{m}$. Addiert werden müssen noch die Punkte des beidseitigen Abschnitts im Interferogramm, der zur Berechnung des Phasenspektrums gemessen wird. Um insgesamt auf eine Anzahl zu kommen, die der Forderung nach 2^n Datenpunkten entspricht, werden an das Interferogramm so viele Nullen angehängt, dass die Gesamtanzahl an Datenpunkten schliesslich 16384 beträgt.

Die komplexe FT eines Interferogramms mit N Datenpunkten ergibt ein komplexes Spektrum mit $\frac{1}{2} N$ Datenpunkten im Realteil und $\frac{1}{2} N$ Datenpunkten im Imaginärteil. Das gesuchte, phasenkorrigierte Spektrum enthält ebenfalls $\frac{1}{2} N$ Datenpunkte. Der Samplingpunktabstand $\Delta\tilde{\nu}$ in diesem Spektrum ist mit dem Abtastintervall Δx und der

Anzahl Datenpunkte N bei der FT über die Beziehung $\Delta\tilde{\nu} = 1 / (N \cdot \Delta x)$ miteinander verknüpft. In Tab. 1 sind für verschiedene Auflösungen die Interferogrammlängen einseitiger Interferogramme und Samplingpunktabstände im Spektrum aufgeführt.

Tab. 1: Anzahl Datenpunkte in einseitigen Interferogrammen (N^* = gemessen; N = bei der FT) und Samplingpunktabstände im Spektrum bei einem Abtastintervall von $0.3164 \mu\text{m}$

Auflösung in cm^{-1}	Phasenauflösung in cm^{-1}	N^*	$N^{\text{a)}}$	Samplingpunkt- abstand in cm^{-1}
2.0	32	15106	16384	1.928
2.0	64	14662	16384	1.928
2.0	128	14440	16384	1.928
4.0	128	7330	8192	3.857
8.0	128	3776	4096	7.714

^{a)} ohne Zerofilling

Eine Möglichkeit, die Anzahl der Datenpunkte im Spektrum zu erhöhen, stellt das Zerofilling dar. Hierbei wird die Interferogrammlänge durch zusätzliches Anhängen von $(2^m - 1) \cdot N$ Nullen erhöht, bei einem Zerofillingfaktor (ZFF) von 2 auf das doppelte ($m = 1$), bei einem ZFF von 4 auf das Vierfache ($m = 2$) usw. Da bei der komplexen FT ohne Zerofilling die Hälfte der N Datenpunkte verloren geht, wird bei der Akquisition einseitiger Interferogramme die gewünschte Auflösung im Spektrum nicht erreicht und dadurch die im Interferogramm gespeicherte Information nicht vollständig durch das Spektrum dargestellt. Durch Zerofilling mit $\text{ZFF} = 2$ wird ein Spektrum mit N Datenpunkten erhalten, in dem die gesamte im Interferogramm enthaltene Information wiedergegeben wird. Bei der FT einseitiger Interferogramme sollte daher immer ein ZFF von mindestens 2 eingestellt sein. Zerofilling mit $\text{ZFF} > 2$ führt zu keiner Erhöhung des Informationsgehaltes und stellt lediglich eine einfache Form der Spektreninterpolation dar. Dies kann dann von Interesse sein, wenn im Spektrum sehr schmale Banden auftreten und diese wegen einer zu geringen Anzahl von Stützpunkten eine kantiges Aussehen annehmen. In solchen Fällen kann durch Zerofilling eine Glättung der Spektren erreicht werden.

2.3 Wechselwirkung zwischen Probe und Strahlung

Trifft Infrarotstrahlung auf eine Probe, treten neben der Absorption von Strahlung auch Reflexion und Streuung auf. Wegen der Energieerhaltung ist für eine Wellenlänge die Summe der Intensitäten aus absorbierte, reflektierte, gestreute und durchgelassene Strahlung gleich der Intensität der einfallenden Strahlung. Bei Transmissionsmessungen ist nur die Strahlungsabschwächung infolge der Absorption von Interesse. Daher wird man insbesondere bei quantitativen Untersuchungen bemüht sein, die Strahlungsverluste

durch Reflexion und Streuung möglichst gering zu halten bzw. muss diese bei der Auswertung berücksichtigen.

2.3.1 Absorption und Lambert-Beersches Gesetz

Die an den Bindungen beteiligten Atome in einem Molekül führen Schwingungen aus. Ist mit einer Schwingung eine periodische Änderung des Dipolmomentes verbunden, so erfolgt die Absorption von IR-Strahlung. Im IR-Spektrum tritt eine Bande auf, deren Lage vielfach charakteristisch für die Gruppe der an der Schwingung beteiligten Atome ist. Diese Beobachtung kann für die Strukturaufklärung unbekannter Substanzen genutzt werden, da charakteristische Banden im Spektrum funktionellen Gruppen im Molekül zugeordnet werden können. Durch Vergleich mit Spektren bekannter Substanzen ist auch eine Identifizierung möglich.

Neben der Anwendung in der qualitativen Analytik wird die IR-Spektroskopie auch für quantitative Untersuchungen eingesetzt. Die Grundgrößen der IR-Spektroskopie sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2: In der IR-Spektroskopie verwendete Begriffe und Symbole

Begriff	Symbol	Definition
Strahlungsintensität der in die Probe eintretenden (austretenden) Strahlung	I_0, I	-
Transmission	T	$T = I / I_0$
Extinktion	E	$E = -\log T = \log (I_0 / I)$
linearer (dekadischer) Absorptionskoeffizient	K	$K = E / d$
molarer (dekadischer) Extinktionskoeffizient	ε	$\varepsilon = E / (c \cdot d)$
Konzentration	c	-
durchstrahlte Schichtdicke	d	-

Grundlage für die Anwendung der IR-Spektroskopie in der quantitativen Analytik ist das Lambert-Beersche Gesetz, demzufolge die Konzentration c der absorbierenden Substanz und die Schichtdicke d proportional zur Extinktion E sind:

$$(2.11) \quad E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Sehr häufig werden Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz beobachtet, was in vielen Fällen auf konzentrationsabhängige Wechselwirkungen zwischen den Probenmolekülen oder zwischen Probe und Matrix zurückgeführt werden kann.

2.3.2 Reflexionen an den Probenoberflächen

Reflexion tritt immer dann auf, wenn Strahlung auf eine Grenzfläche trifft, die zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindices n_1 und n_2 trennt. Da die Probe von Medien (Luft, Vakuum, Küvettenfenster) umgeben ist, deren Brechungsindices sich im allgemeinen von denen der Probe unterscheiden, sind Strahlungsverluste durch Reflexion unvermeidlich.

In Abb. 6 sind die Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche dargestellt. Gemäß den Gesetzen der Strahlenoptik ist der Winkel der reflektierten Strahlung gleich dem Einfallswinkel Φ_1 . Der Brechungswinkel der durchgelassenen Strahlung ist mit dem Einfallswinkel über das Snellius'sche Gesetz verbunden:

$$(2.12) \quad \frac{\sin \Phi_1}{\sin \Phi_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

Die Intensitäten der reflektierten und der durchgelassenen Strahlung (I_R und I_T) können mit Hilfe der Fresnelschen Gleichungen exakt berechnet werden, wenn die Brechungsindices n_1 und n_2 , die Winkel Φ_1 und Φ_2 und die Polarisation der Strahlung bekannt sind.

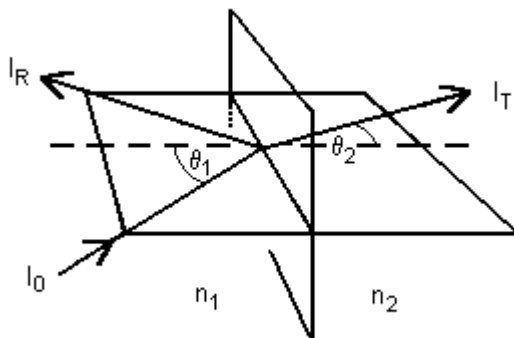


Abb. 6: Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche

Der einfachste in der Praxis vorkommende Fall ist eine Probe, die aus zwei Grenzflächen mit den Übergängen Luft-Probe und Probe-Luft besteht wie z.B. Küvettenfenster oder Silicium-Scheiben. Eine sinnvolle Vereinfachung gegenüber der exakten Berechnung nach den Fresnelschen Gleichungen stellt die Annahme von senkrechtem Einfall der Strahlung auf die Probe und eine planparallele Anordnung der Probenoberflächen dar. Die Transmission in absorptionsfreien Bereichen läßt sich unter diesen Bedingungen gemäß

$$(2.13) \quad T = \frac{2 \cdot n}{n^2 + 1}$$

berechnen, wobei n für den Brechungsindex des Probenmaterials steht [13].

Im Falle einer Flüssigkeitsküvette liegt ein System mit vier Grenzflächen vor. Die Übergänge sind 2 x Luft-Fenster und 2 x Fenster-Probe. Bei den in der IR-Spektroskopie üblichen Schichtdicken, die im μm -Bereich liegen, treten im Spektrum Interferenzen auf, die durch Mehrfachreflexionen innerhalb der Probenschicht verursacht werden. In den Spektren leerer Küvetten sind diese Interferenzmuster deutlich zu erkennen (Abb. 7).

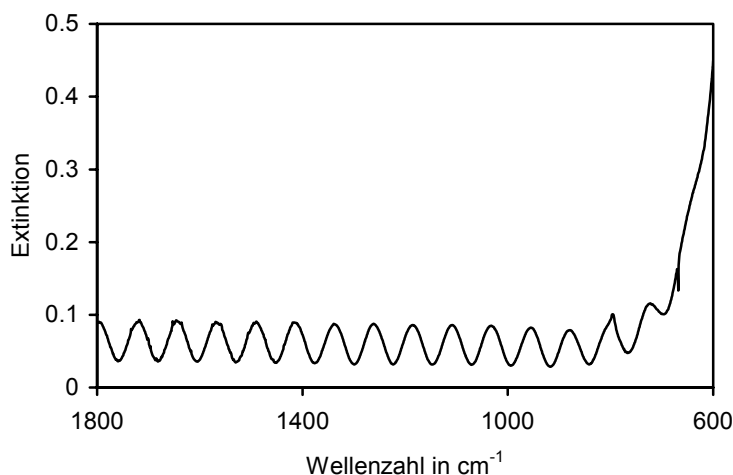


Abb. 7: Extinktionsspektrum einer leeren NaCl-Küvette (Schichtdicke $65.6 \mu\text{m}$)

Der Abstand der Maxima und Minima im Spektrum hängt in absorptionsfreien Bereichen nur von der Schichtdicke d und dem Brechungsindex n der Probe ab. Bei bekannter Schichtdicke kann der Brechungsindex nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$(2.14) \quad n = \frac{1}{2 \cdot d} \cdot \frac{m}{(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)},$$

in der m für die Anzahl der Maxima (bzw. Minima) zwischen den Wellenzahlen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ steht. Die Amplituden des Interferenzmusters hängen von der Differenz der Brechungsindices zwischen Probe und Fenstermaterial ab: Je höher diese Differenz ist, desto höher sind die Amplituden.

Werden wie im Falle von Scheiben ein senkrechter Einfall der Strahlung und eine planparallele Anordnung der Küvettenfenster als Vereinfachung angenommen, so kann die Transmission mit Hilfe der Airy-Gleichung berechnet werden [14]:

$$(2.15) \quad T_A = T \cdot \frac{(1-r)^2}{1+r^2 \cdot T^2 - 2 \cdot r \cdot T \cdot \cos(2\psi)} \quad \text{mit } \psi = 2\pi \cdot d \cdot n_s \cdot \tilde{\nu}$$

Darin sind T_A die Transmission unter Berücksichtigung der Reflexionsverluste an den Grenzflächen Probe-Küvettenfenster, T die allein durch die Absorption verursachte Transmission, d die Schichtdicke der Probe und r der Reflexionsgrad, der sich gemäß Gleichung (2.16) aus dem Brechungsindex n_s und dem Absorptionsindex

$k = 2.303 \cdot \varepsilon \cdot c / (4\pi \cdot \tilde{\nu})$ der Probe sowie dem Brechungsindex n_K des Fenstermaterials berechnet:

$$(2.16) \quad r = \frac{(n_S - n_K)^2 + k^2}{(n_S + n_K)^2 + k^2}$$

Allgemein ist festzuhalten, dass die Reflexionsverluste umso größer werden, je höher die Differenz der Brechungsindices zwischen Probe und umgebendem Medium ist.

2.3.3 Streuung

Lichtstreuung ist allgemein die Ablenkung gerichteter Strahlung in diffuse Strahlung und findet an Atomen, Molekülen und kleinen Partikeln statt. Eine Folge der Streuung ist eine Abschwächung der Intensität in der gerichteten Strahlung.

Wegen der in der IR-Spektroskopie auftretenden Wellenlängen (MIR-Bereich: 2 bis 25 μm) spielt die Streuung bei infrarotspektroskopischen Messungen von Gasen und Flüssigkeiten keine Rolle. Bei der Untersuchung fester Proben z.B. als KBr-Pressling oder von Proben mit rauen Oberflächen können dagegen Partikelgrößen auftreten, die im Bereich der Wellenlänge der einfallenden IR-Strahlung liegen. In diesen Fällen besteht eine empfindliche Abhängigkeit der Streuintensität von den Parametern Streuwinkel, Wellenlänge, Partikelgröße sowie den optischen Konstanten. Vereinfacht gilt, dass große Partikel in kleine Winkel und kleine Partikel mit niedrigerer Intensität in große Winkel streuen. Um die Strahlungsverluste durch Streuung zu minimieren, sollte die Partikelgröße der Probe deutlich kleiner als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung sein.

2.4 Wellenzahl- und Transmissionsstandards

FT-IR-Spektrometer zeigen im allgemeinen eine sehr hohe Reproduzierbarkeit. Als Kenngröße einer Spektrometervalidierung ist die Reproduzierbarkeit nicht ausreichend, eine Überprüfung der Richtigkeit der Wellenzahl und der Ordinate (Transmission oder Extinktion) ist ebenso erforderlich. Neben dem Aspekt der Qualitätssicherung ist die Richtigkeit der Transmission auch in solchen Fällen von Interesse, wenn z. B. für die Charakterisierung optischer Filter Absolutwerte bestimmt werden sollen [15], oder wenn bei quantitativen Bestimmungen die Kalibrierung des Analyseverfahrens mit Hilfe einer anderen Methode erfolgt wie z.B. bei der infrarotspektroskopischen Bestimmung des Wassergehaltes in Kalk-Natron-Gläsern [16]. Ein sinnvolles Vorgehen zur Überprüfung der Richtigkeit ist das Messen von Standards und ein Vergleich der experimentellen mit den zertifizierten Werten.

Geeignete Standards für eine Kalibrierung der Wellenzahlskala sind Gasspektren [17], wenn hohe Genauigkeiten gefordert werden, oder zertifizierte Polystyrolfolien² für weniger hohe Anforderungen. Die einfachste Vorgehensweise ist das Messen eines Einstrahlspektrums der Laborluft, das immer Wasserdampf- und Kohlendioxid-Banden enthält. In der Praxis sind mit FT-IR-Spektrometern Wellenzahlgenauigkeiten von $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ erreichbar.

Die Richtigkeit und Linearität der Transmissionsskala kann bei dispersiven Spektrometern mit Hilfe von rotierenden Sektorblenden überprüft werden. Diese einfache Testmethode ist bei FT-IR-Spektrometern nicht anwendbar [18] [19]. Daher ist man bei der Überprüfung der Ordinatenrichtigkeit von FT-IR-Spektrometern auf rückführbare Transmissionsstandards angewiesen. Ein wesentlicher Nachteil dieser Art der Überprüfung ist, dass das Ergebnis immer von den optischen Eigenschaften des Standards beeinflusst wird.

Das NPL bietet einen zertifizierten Transmissionsstandard an, der aus einem Schott NG11 Neutralglasfilter der Schichtdicke 1 mm besteht [18]. Vom NIST wird ein Satz von vier optischen Filtern als Transmissionsstandard angeboten, die aus metallbeschichteten Silicium-Scheiben bestehen und Extinktionen zwischen 1 und 4 aufweisen [20]. Als Standard wurden auch Materialien wie z.B. reines Silicium und Germanium vorgeschlagen, deren optische Konstanten im Infrarotbereich sehr genau bekannt sind [19] [21]. Eine Überprüfung der Ordinatenrichtigkeit mit Silicium als Standard ist in einer Publikation des NIST ausführlich beschrieben [15]. Diese Materialien unterscheiden sich ebenso wie die optischen Filter des NIST und das Schott NG11 Neutralglasfilter deutlich von den in der IR-Spektroskopie üblicherweise auftretenden Proben. In der Fachliteratur ist der NPL-Transmissionsstandard aus diesem Grund oft als ungeeignet beschrieben worden [22] [23]. B. T. Bowie und P. R. Griffiths haben vorgeschlagen, die Genauigkeit der Ordinate mit Hilfe eines 75 μm dicken Films von Polyethylenterephthalat (PET) zu überprüfen [23].

Für eine Vielzahl von Substanzen sind Extinktionskoeffizienten oder optische Konstanten publiziert worden, die ebenfalls für eine Überprüfung der Ordinatenrichtigkeit genutzt werden können. Von der IUPAC wurden die optischen Konstanten ausgewählter Banden von vier organischen Flüssigkeiten (Benzol, Chlorobenzol, Toluol, Dichlormethan) als Standard veröffentlicht [24]. Für den Bereich der Gasanalytik ist eine Datenbank erhältlich, die auf NIST rückführbare Extinktionskoeffizienten von 21 leichtflüchtigen, organischen Verbindungen wie z.B. Aceton enthält [25].

² Polystyrolfolien mit zertifizierten Wellenzahlen sind beim National Physical Laboratory (NPL) oder beim National Institute of Standards and Technology (NIST) erhältlich.

In dieser Arbeit wurden der zertifizierte Transmissionsstandard des NPL und die IUPAC-Standardwerte für Dichlormethan verwendet. Eine ausführlicherere Beschreibung dieser Standards ist in den Kapiteln 3 und 4 gegeben.

2.5 Fotometrische Richtigkeit

Die Messunsicherheit bei FT-IR-spektroskopischen Messungen wird von einer Vielzahl von probe- und gerätespezifischen Parametern beeinflusst. In einer Arbeit von J. R. Birch und F. J. J. Clarke werden 50 mögliche Ursachen für Ordinatenfehler in rein qualitativer Form beschrieben [26]. Vorschläge zur quantitativen Abschätzung und Korrektur werden in den Arbeiten von T. Hirschfeld [27] und G. Guelachville [28] gegeben.

Die Einflussgrößen lassen sich in drei Kategorien unterteilen:

1. systematische Abweichung durch die Fourier-Transformation,
2. Störungen durch die Probe und
3. gerätespezifische Parameter.

Die im Abschnitt 2.2 besprochenen Operationen Apodisation und Phasenkorrektur haben einen deutlichen Einfluss auf die Spektren. Bei ungünstiger Wahl der FT-Parameter für diese mathematischen Operationen können hohe systematische Abweichungen der Ordinate von den „wahren“ Werten auftreten. Das Zerofilling stellt eine einfache Form der Spektreninterpolation dar, die Wahl des Zerofillingfaktors ist daher unkritisch. Zu den probenspezifischen Einflussgrößen zählen u.a. Störungen durch spektrale Interferenzen infolge von Mehrfachreflexionen der IR-Strahlung innerhalb der Probenschicht und die Homogenität der Probe. Bei festen Substanzen, die z.B. als KBr-Pressling vermessen werden, besteht weiterhin eine starke Abhängigkeit von der Größe der absorbierenden Partikel. Reflexionen zwischen den Oberflächen der Probe und optischen Bauteilen im Spektrometer können ebenfalls zu systematischen Abweichungen der Transmission oder Extinktion von den richtigen Werten führen. Bei sehr dicken Proben oder Proben mit hohem Brechungsindex können zusätzlich Störungen durch Veränderung des Strahlenganges (Defokussierung, Parallelversatz bei schräger Probenanordnung) auftreten. Gerätespezifische Parameter sind vor allem das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, die Nichtlinearität des Detektors und die Stabilität des Spektrometers. Die verschiedenen Einflussgrößen, die die Richtigkeit der Ordinate betreffen, werden im Detail in den folgenden Kapiteln diskutiert.

3 FT-IR-spektroskopische Messungen von Gläsern

Das Technical Committee 14 (TC 14 „Gases in Glass“) der International Commission on Glass (ICG) empfiehlt zur Bestimmung des Wassergehaltes³ in Kalk-Natron-Gläsern ein infrarotspektroskopisches Verfahren [16]. Die spektroskopischen Eingangsgrößen sind die Transmissionen T_{3500} und T_{2900} sowie die Extinktionskoeffizienten ϵ_{3500} und ϵ_{2900} der im Glasspektrum bei etwa 3500 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} liegenden Banden, die Schwingungen unterschiedlich stark gebundener Silanol-Gruppen zugeordnet werden. Weiterhin geht die Transmission T_{4000} als Stützpunkt für eine Basislinienkorrektur in die Bestimmungsgleichung (3.1) ein. Für die Berechnung des Wassergehaltes in $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ werden als Extinktionskoeffizienten die Werte $\epsilon_{3500} = 70\text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $\epsilon_{2900} = 150\text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben.

$$(3.1) \quad w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{18000}{\rho \cdot d} \cdot \left(\frac{\log(T_{4000} / T_{3500})}{\epsilon_{3500}} + \frac{4}{3} \cdot \frac{\log(T_{4000} / T_{2900})}{\epsilon_{2900}} \right)$$

Die Größe ρ ist die Dichte des Glases in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und d die durchstrahlte Schichtdicke in cm. Anstelle der Transmissionen können auch die basislinienkorrigierten Extinktionen $E^b_{3500} = \log(T_{4000}/T_{3500})$ und $E^b_{2900} = \log(T_{4000}/T_{2900})$ in Gleichung (3.1) eingesetzt werden.

Bei einem vom TC 14 durchgeführten Ringversuch zur Ermittlung der Wiederholbarkeit infrarotspektroskopischer Messungen an Gläsern wurden für absolute Transmissionswerte Standardabweichungen zwischen 3.0 und 4.7 % erhalten [29]. Die Streuung der nach [16] bestimmten Wassergehalte für die drei untersuchten Glasproben war deutlich geringer (0.9 bis 1.3 % relative Standardabweichung).

Um Aussagen zur Richtigkeit der Messungen machen zu können, ist eine Überprüfung der Ordinatenrichtigkeit mit Hilfe eines zertifizierten Standards erforderlich. Der Transmissionsstandard des NPL, der aus einem Schott NG11 Neutralglasfilter besteht, stimmt bezüglich seiner spektralen Eigenschaften sehr gut mit anderen Glasproben überein und ist daher für eine Überprüfung der Ordinatenrichtigkeit FT-IR-spektroskopischer Messungen an Gläsern hervorragend geeignet. In Abb. 8 ist das Transmissionsspektrum des NPL-Standards dargestellt.

In den folgenden Abschnitten werden der Einfluss der FT auf die Spektren des NPL-Standards, die verschiedenen Arten von Störungen durch Reflexionen an den Glasoberflächen, die Veränderung des Strahlenganges durch die Probe, die Homogenität

³ Unter dem Begriff „Wasser“ wird in diesem Zusammenhang sowohl molekulares als auch in Form von Silanol-Gruppen gebundenes Wasser verstanden.

des Standards und gerätespezifische Einflussgrößen beschrieben. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Unsicherheitsbetrachtung für die Bestimmung absoluter Transmissionen und basislinienkorrigierter Extinktionen.

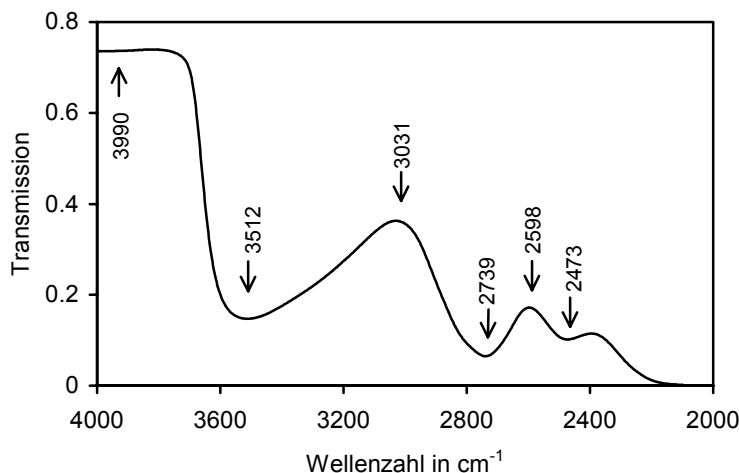


Abb. 8: Transmissionsspektrum des NPL-Standards. Die Pfeile markieren die Positionen der zertifizierten Transmissionen.

3.1 Einfluss der Fourier-Transformation

Wegen der nicht-idealen Eigenschaften experimenteller Interferogramme sind als zusätzliche mathematische Operationen neben der FT die Apodisation und die Phasenkorrektur bei der Spektrenberechnung erforderlich (vgl. Abschnitt 2.2). Bei ungünstiger Wahl der FT-Parameter können systematische Abweichungen der Transmissionen bzw. Extinktionen von mehreren Prozent auftreten.

3.1.1 Apodisation und Auflösung

Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss der Apodisation haben gezeigt, dass die Differenz der richtigen zur der nach der FT erhaltenen Extinktion sehr stark von dem Verhältnis der Auflösung zur Halbwertsbreite (FWHH von „full width at half height“) der untersuchten Absorptionsbande abhängt und bei gleicher Auflösung für verschiedene Apodisationsfunktionen unterschiedliche Werte annehmen kann [30] [31] [32] [33]. Als hilfreiche Größe für die Diskussion dieses Einflusses wurde der Auflösungsparameter σ eingeführt [34]:

$$(3.2) \quad \sigma = \frac{\text{Auflösung}}{\text{FWHH}}$$

Allgemein gilt: Je kleiner σ ist, desto kleiner ist bei allen Apodisationsfunktionen die systematische Abweichung.

Die Spektrometersoftware OPUS der Fa. Bruker bietet die Möglichkeit, die FT nach der Datenaufnahme durchzuführen und so verschiedene FT-Parameter bei der Spektrberechnung zu variieren. Werden also die Interferogramme einer Proben- und einer Hintergrundmessung gespeichert, kann durch anschließende FT und Berechnung des Transmissions- oder Extinktionsspektrums aus den Einstrahlspektren der Einfluss einzelner FT-Parameter untersucht werden.

Um entsprechend dieser Vorgehensweise den Einfluss der Apodisation zu untersuchen, wurden Spektren des NPL-Standards ausgehend von Interferogrammen, die mit einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} gemessen wurden, mit unterschiedlichen Auflösungen und unter Verwendung verschiedener Apodisationsfunktionen berechnet. In Abb. 9 sind die relativen Abweichungen der Transmission T_{2739} vom zertifizierten Wert (s. Tab. 5 in Abschnitt 3.2.2) gezeigt.

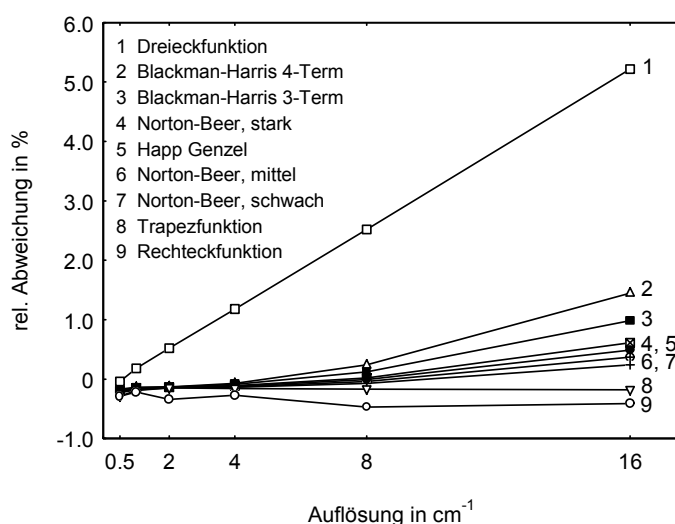


Abb. 9: Relative Abweichung der Transmission T_{2739} vom zertifizierten Wert in Abhängigkeit von der Auflösung und unter Verwendung verschiedener Apodisationsfunktionen

Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich für die Transmission T_{3512} . Da die bei 3512 cm^{-1} liegende Bande breiter ist, sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Apodisationsfunktionen geringer. Einen sehr schwachen Einfluss hat die Apodisation auf die Transmission T_{3990} . Für die Auflösungen 4 cm^{-1} und 8 cm^{-1} werden bei Verwendung fast aller Apodisationsfunktionen identische Werte erhalten. Nur die Rechteck- und die Dreieckfunktion führen zu abweichenden Werten.

Aussagen zur Richtigkeit bezüglich der Apodisation sind mit Hilfe dieser Betrachtungen nur eingeschränkt möglich. Der zertifizierte Wert ist ein hierfür ungeeigneter Bezugspunkt, da in den Abweichungen vom zertifizierten Wert auch durch andere Einflüsse bedingte Abweichungen enthalten sind. Bei Auflösungen höher als 4 cm^{-1} erweisen sich zudem spektrale Interferenzen als störend, deren Amplituden von der Wahl der Apodisationsfunktion beeinflusst werden.

Eine geeignete Vorgehensweise, die Richtigkeit der FT zu überprüfen, ist eine Simulation ausgehend von einem Interferogramm, das durch inverse FT aus einem berechneten Spektrum erhalten wird. Jede systematische Abweichung von dem nach der FT erhaltenen Spektrum zum ursprünglichen kann eindeutig dem Einfluss des untersuchten Parameters zugeordnet werden.

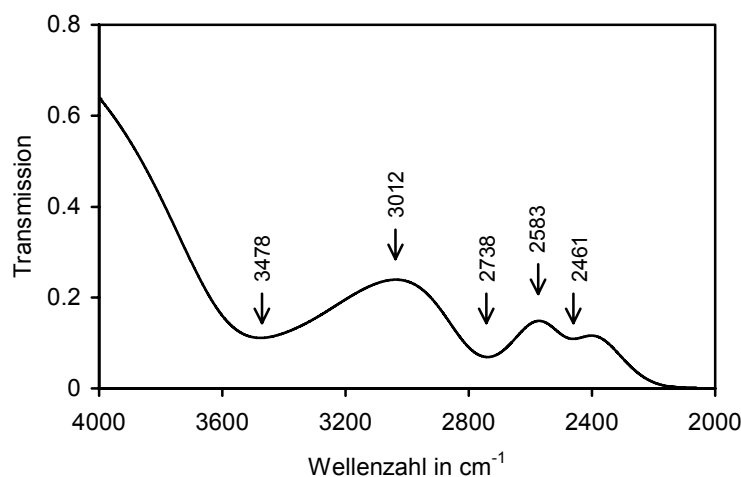


Abb. 10: Berechnetes „Glasspektrum“

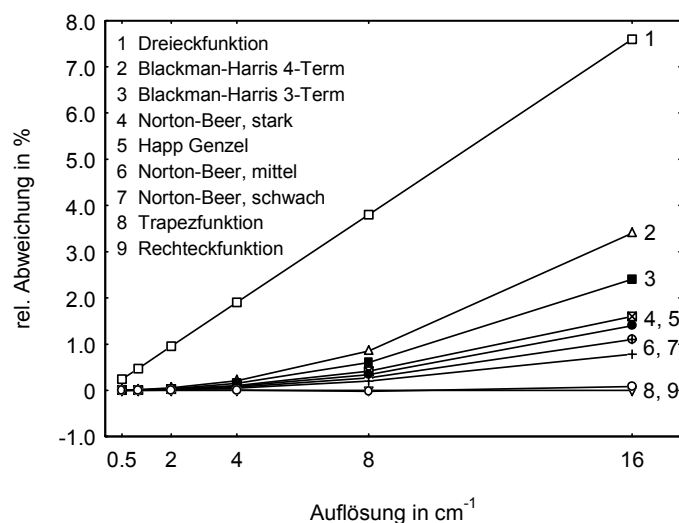


Abb. 11: Relative Abweichung der Transmission T_{2738} vom theoretischen Wert in Abhängigkeit von der Auflösung und unter Verwendung verschiedener Apodisationsfunktionen

Ausgehend von dem Interferogramm eines berechneten „Glasspektrums“ (Abb. 10), das dem des NPL-Standards sehr ähnlich ist, wurde die Untersuchung zum Einfluss der Apodisation wiederholt⁴. In Abb. 11 ist die relative Abweichung der Transmission T_{2738} der

⁴ Die Einzelschritte zur Berechnung des Interferogramms sind im Anhang in Abschnitt 7.2 erläutert.

im Spektrum bei 2738 cm^{-1} liegenden Bande vom theoretischen Wert dargestellt. Ein Vergleich mit Abb. 9 zeigt, dass die Abhängigkeiten sehr gut mit denen übereinstimmen, die bei den experimentellen Untersuchungen beobachtet wurden. Dies belegt die Eignung dieser Vorgehensweise, um Aussagen zur Richtigkeit bezüglich der Apodisation machen zu können. Die Simulation zeigt, dass systematische Abweichungen durch die Apodisation bei Verwendung der Trapezfunktion vernachlässigbar gering sind. Für T_{2738} liegen diese bei Verwendung der Trapezfunktion und Auflösungen höher als 16 cm^{-1} unter 0.006% . Für die Transmissionen T_{3478} , T_{3012} , T_{2583} und T_{2461} wurden geringere Abweichungen erhalten.

3.1.2 Phasenkorrektur

Bei der Akquisition doppelseitiger Interferogramme und Berechnung des Spektrums nach dem Power-Verfahren treten keine Phasenfehler im Spektrum auf. Bei einseitigen Interferogrammen und Verwendung der Phasenkorrektur nach Mertz oder Forman muss mit systematischen Abweichungen der Transmissionen bzw. Extinktionen gerechnet werden, die von der Phasenauflösung abhängen [35].

Eine Simulation zur Untersuchung der Phasenkorrektur⁵ hat gezeigt, dass bei doppelseitigen Interferogrammen keine Unterschiede in den Spektren auftreten, die nach dem Power-, Mertz- oder Forman-Verfahren berechnet wurden. Bei einseitigen Interferogrammen und Anwendung des Forman-Verfahrens wurden sehr viel höhere systematische Abweichungen von den theoretischen Werten erhalten als bei Anwendung des Mertz-Verfahrens. In diesem Abschnitt werden daher nur die Ergebnisse der Mertz-Phasenkorrektur berücksichtigt.

Um die Phasenkorrektur ausgehend von experimentellen Daten zu untersuchen, wurden mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} gemessene, doppelseitige Interferogramme gespeichert. Die Anzahl Datenpunkte in diesen doppelseitigen Interferogrammen beträgt 28436. Das Maximum im Interferogramm, das dem Gangunterschied $\delta = 0$ entspricht, liegt bei 14218. Durch gezieltes Löschen der Datenpunkte von der Position 0 in Richtung des Maximums werden aus den doppelseitigen Interferogrammen einseitige generiert, die sich durch die Länge des für die Berechnung der Phase verwendeten beidseitigen Anteils unterscheiden. In Tab. 3 sind die Interferogrammlängen, die Lage des Maximums im Interferogramm und die entsprechende Phasenauflösung zusammengefasst. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die systematische Abweichung der Transmissionen von den aus den doppelseitigen Interferogrammen erhaltenen Werte für die Transmission T_{2739} am höchsten ist und bei einer Phasenauflösung von 128 cm^{-1} zwischen 0.7 und

⁵ Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Tab. 18 in Abschnitt 4.2.2 zusammengefasst.

1.0 % liegt. Durch Erhöhen der Phasenauflösung kann diese Abweichung deutlich verringert werden ($< 0.1 \%$ bei Phasenauflösungen höher als 32 cm^{-1}). Die Transmission T_{3990} wird nur sehr schwach von der Phasenauflösung beeinflusst: Die systematischen Abweichungen der aus den einseitigen Interferogrammen erhaltenen Werte von dem aus den doppelseitigen Interferogrammen erhaltenen Wert liegen bei allen Phasenauflösungen unterhalb 0.03% .

Tab. 3: Anzahl Datenpunkte, Lage des Maximums im Interferogramm und Phasenauflösung bei einseitigen Interferogrammen und einer Auflösung von 2 cm^{-1}

Anzahl Datenpunkte im Interferogramm	Lage des Maximums im Interferogramm	Phasenauflösung in cm^{-1}
15994	1777	16
15106	889	32
14662	445	64
14440	223	128

Obwohl bei ausreichend hoher Phasenauflösung die Phasenfehler im Spektrum sehr gering sind, ist die Akquisition doppelseitiger Interferogramme zu bevorzugen, da in diesem Fall Phasenfehler von vornherein ausgeschlossen werden können.

3.2 Störungen durch die Probe

Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben finden an den Probenoberflächen immer Reflexionen statt, die von den Messbedingungen und dem optischen Aufbau des Spektrometers beeinflusst werden. Neben den Reflexionen müssen auch die Veränderungen des Strahlenganges durch die Probe, die Homogenität und die Temperatur berücksichtigt werden.

3.2.1 Veränderung des Strahlenganges

Durch Brechung der IR-Strahlung an beiden Oberflächen der Probe wird der Brennpunkt des Strahls in Richtung des Detektors verschoben. In ungünstigen Fällen kann dadurch die Abbildung des Strahls auf das Detektorelement größer als dieses werden, was Energieverluste im Einstrahlspektrum und, da dieser Effekt bei der Hintergrundmessung nicht auftritt, eine Störung im gesamten Spektralbereich des Transmissionsspektrums zur Folge hat.

Die Verschiebung t des Brennpunktes kann gemäß

$$(3.3) \quad t = d \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

berechnet werden und beträgt 0.33 mm für den NPL-Standard (Schichtdicke $d = 1\text{ mm}$, Brechungsindex $n \approx 1.5$). Der Ellipsoidspiegel, der die von der Probe kommende Strahlung auf den Detektor abbildet, sammelt die Strahlung mit einer Brennweite von 250 mm und fokussiert diese mit einer Brennweite von 40 mm auf das Detektorelement. Angesichts der sehr viel größeren Brennweite, mit der die Strahlung gesammelt wird, kann davon ausgegangen werden, dass Störungen durch die Defokussierung vernachlässigbar gering sind.

Wird die Probe schräg in den Probenhalter eingesetzt, so findet zusätzlich zur Defokussierung ein Parallelversatz der Strahlung statt. Für den Versatz S des zentralen Strahls gilt:

$$(3.4) \quad S = d \cdot \frac{\sin(\Theta_1 - \Theta_2)}{\cos(\Theta_2)}$$

Der Winkel Θ_1 ist der Einfallswinkel des zentralen Strahls auf die Probe und Θ_2 der nach dem Snellius'schen Gesetz (Gleichung (2.12) in Abschnitt 2.3.2) berechnete Brechungswinkel. Für den NPL-Standard ergibt sich bei einer Drehung der Probe um 5° ein Wert von 0.029 mm. Aufgrund dieses sehr kleinen Wertes ist ein Einfluss auf die Spektren auch aufgrund dieses Effektes nicht zu erwarten.

3.2.2 Reflexionen an den Probenoberflächen

Die vom NPL zertifizierten Werte (Tab. 4) sind mit einem dispersiven Spektrometer mit $f/6$ -Optik und einem Einfallswinkel des zentralen Strahls von etwa 5° auf die Probenoberfläche gemessen worden [18]. Gemäß den Fresnelschen Gleichungen hängt die Intensität der reflektierten Strahlung von diesem Einfallswinkel ab. Für einen Vergleich der zertifizierten Werte mit experimentellen müssen also die Messbedingungen entsprechend berücksichtigt werden. Im Zertifikat sind daher zusätzlich die Werte für senkrechten Einfall der Strahlung und Korrekturterme für f/∞ - und $f/3$ -Optik aufgeführt. Mit der Annahme, dass sich die Transmissionen näherungsweise mit dem Quadrat des Einfallswinkels ändern [18], können Transmissionswerte für $f/4$ -Optik, wie sie bei den FT-IR-Spektrometern IFS66 und IFS66v vorliegt, berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefasst. Mit in die Tabelle aufgenommen wurden die aus den Transmissionswerten gemäß $E_{3512}^b = \log(T_{3990}/T_{3512})$ und $E_{2739}^b = \log(T_{3990}/T_{2739})$ berechneten basislinienkorrigierten Extinktionen.

Störungen durch Reflexionen können entstehen, wenn die an der Probenoberfläche reflektierte Strahlung zurück in das Interferometer gelangt und nach zweifacher Modulation den Detektor erreicht [15] [36] [37]. Diese doppelt modulierte Komponente im Interferogramm führt zu Spektren, die zu den zweifachen Wellenzahlen gegenüber der ursprünglichen Lage verschoben sind und im Spektrum der Probe zu systematischen Abweichungen führen. Effekte durch dreifach, vierfach usw. modulierte Strahlungsanteile sind ebenfalls möglich, sind aber sehr viel schwächer. Weiterhin müssen Reflexionen zwischen Probe und Detektorfenster, die bei den verwendeten DTGS-Detektoren aus KBr bestehen, berücksichtigt werden. Diese können zu einer zusätzlichen Verschiebung des Spektrums in Richtung höherer Transmissionswerte führen [15] [36].

Tab. 4: Zertifizierte Transmissionen des NPL-Standards. Die angegebenen Unsicherheiten sind erweiterte Unsicherheiten ($k = 2$) und entsprechen einem 95%-Vertrauensniveau.

	für 5° und f/6-Optik	für 0° und f/6-Optik	Korrektur für f/∞-Optik	Korrektur für f/3-Optik
T ₃₉₉₀	0.7304 ± 0.0018	0.7307 ± 0.0018	+0.0001	-0.0003
T ₃₅₁₂	0.1458 ± 0.0008	0.1463 ± 0.0008	+0.0001	-0.0005
T ₃₀₃₁	0.3593 ± 0.0012	0.3599 ± 0.0012	+0.0002	-0.0006
T ₂₇₃₉	0.0645 ± 0.0006	0.0648 ± 0.0007	+0.0001	-0.0003
T ₂₅₉₈	0.1700 ± 0.0009	0.1705 ± 0.0009	+0.0001	-0.0005
T ₂₄₇₃	0.1010 ± 0.0008	0.1014 ± 0.0008	+0.0001	-0.0004

Tab. 5: Berechnete Transmissionen und Extinktionen des NPL-Standards bei f/4-Optik. Die angegebenen Unsicherheiten sind erweiterte Unsicherheiten ($k = 2$) und entsprechen einem 95%-Vertrauensniveau.

	für 5° und f/4-Optik	für 0° und f/4-Optik	Differenz 0° minus 5°
T ₃₉₉₀	0.7303 ± 0.0018	0.7306 ± 0.0018	0.0003
T ₃₅₁₂	0.1456 ± 0.0008	0.1461 ± 0.0008	0.0005
T ₃₀₃₁	0.3590 ± 0.0012	0.3596 ± 0.0012	0.0006
T ₂₇₃₉	0.0644 ± 0.0006	0.0647 ± 0.0007	0.0003
T ₂₅₉₈	0.1698 ± 0.0009	0.1703 ± 0.0009	0.0005
T ₂₄₇₃	0.1008 ± 0.0008	0.1012 ± 0.0008	0.0004
E ₃₅₁₂ ^b	0.7003	0.6990	-0.0013
E ₂₇₃₉ ^b	1.0546	1.0528	-0.0018

Störungen durch Reflexionen zwischen Probe und optischen Komponenten im Spektrometer (im engl. „*interreflections*“) können untersucht werden, indem man die Spektren, die bei senkrechtem und bei schrägem Einfall der Strahlung auf die Probenoberfläche gemessen werden, miteinander vergleicht [15] [36]. Eine Drehung der Probe um etwa 5° gegenüber einer zum Strahlengang vertikalen Achse ist ausreichend,

um die Reflexionen zwischen Probe und Interferometer bzw. Detektor zu unterbinden. Differenzen, die größer als die theoretisch zu erwartenden sind (s. Tab. 5), können auf Störungen durch diese Reflexionen zurückgeführt werden.

Die an den Spektrometern IFS66 und IFS66v ermittelten Differenzen der Transmissionen, die bei senkrechtem und schrägem Einfall der IR-Strahlung bestimmt wurden, liegen in der gleichen Größenordnung wie die theoretisch zu erwartenden, nur für die Transmission T_{3990} ist die Differenz am IFS66 deutlich höher. Da der NPL-Standard unterhalb 2000 cm^{-1} für IR-Strahlung undurchlässig ist, treten Spektren höherer Ordnung, die durch mehrfach modulierte Strahlungsanteile verursacht werden, erst oberhalb 4000 cm^{-1} auf, also oberhalb des Bereiches, in dem die zertifizierten Transmissionen liegen [18]. Die Werte, die durch Abziehen der theoretisch zu erwartenden von der tatsächlich ermittelten Differenz bei 0° - und 5° -Anordnung der Probe erhalten wurden, werden als systematische Abweichung infolge von Reflexionen zwischen Probe und Detektor angesehen. Die Werte sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6: Systematische Abweichungen ^{a)} der Transmissionen und Extinktionen des NPL-Standards infolge von Reflexionen zwischen Probenoberfläche und Detektor

	ΔT_{3990}	ΔT_{3512}	ΔT_{3031}	ΔT_{2739}	ΔT_{2598}	ΔT_{2473}	ΔE^b_{3512}	ΔE^b_{2739}
IFS66	0.0040	0.0006	0.0008	0.0002	0.0005	0.0003	0.0005	0.0002
IFS66v	-0.0003	-0.0003	-0.0009	-0.0001	-0.0003	-0.0002	0.0009	0.0006

^{a)} Die Werte werden gemäß $\Delta T = \{T(0^\circ) - T(5^\circ)\}_{\text{exp.}} - \{T(0^\circ) - T(5^\circ)\}_{\text{theoret.}}$ berechnet. Die Berechnung von ΔE erfolgt entsprechend.

3.2.3 Spektrale Interferenzen

Mehrfachreflexionen innerhalb der Probenschicht führen in den bei hohen Auflösungen gemessenen Spektren des NPL-Standards zu spektralen Interferenzen. Der experimentell ermittelte Abstand der Maxima liegt bei 3.25 cm^{-1} und stimmt sehr gut mit dem theoretisch zu erwartenden Wert von 3.33 cm^{-1} überein. Dem sinusförmigen Verlauf des Interferenzmusters auf spektraler Ebene entspricht im Interferogramm ein einzelner Peak. Der Abstand x des Echopeaks zum Maximum im Interferogramm kann aus dem Brechungsindex n der Probe und der Schichtdicke d bei einer spektralen Bandbreite von 0 bis 15800 cm^{-1} gemäß

$$(3.5) \quad x = 4 \cdot n \cdot d \cdot 15800\text{ cm}^{-1}$$

berechnet werden und beträgt für den NPL-Standard 9480 Punkte. Ein Vergleich mit den in Tab. 1 in Abschnitt 2.2.3 zusammengefassten Werten zeigt, dass der Echopeak bei einer Auflösung von maximal 4 cm^{-1} im Interferogramm nicht mehr erfasst wird und die spektralen Interferenzen demzufolge nicht mehr auftreten (Abb. 12).

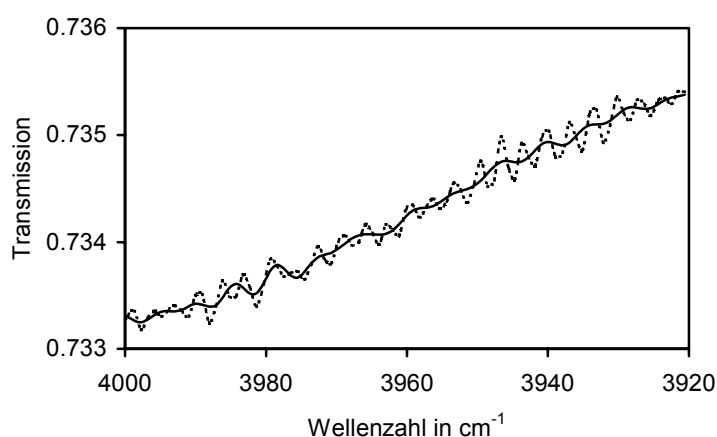


Abb. 12: Ausschnitt aus dem Transmissionsspektrum des NPL-Standards gemessen bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} (gestrichelte Linie) und 4 cm^{-1} (durchgezogene Linie)

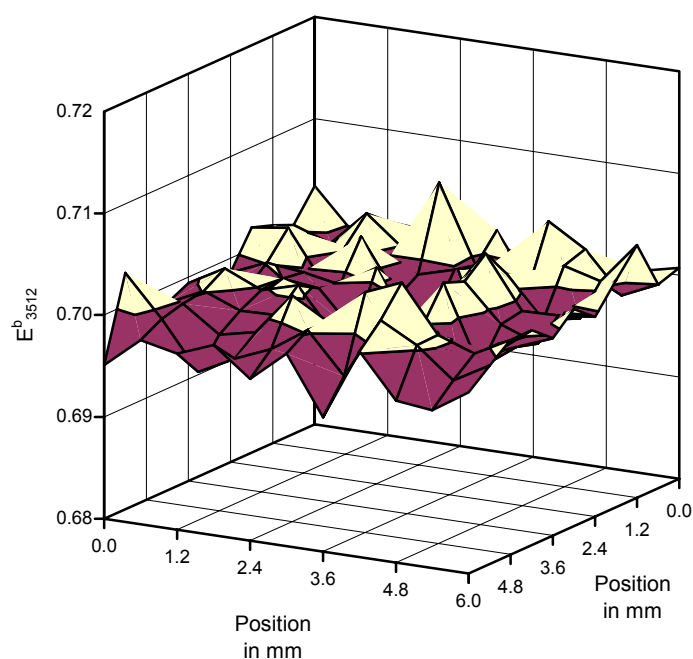


Abb. 13: Auftragung der IR-mikroskopisch gemessenen Extinktion E_{3512}^b des NPL-Standards gegen die Probenposition (Raster: 11×11 , Punktabstand: 0.6 mm , Strahldurchmesser auf der Probenoberfläche: 0.1 mm)

3.2.4 Homogenität des NPL-Standards

Eine ungleichmäßige Schichtdickenverteilung anstelle einer exakt plan-parallelen Anordnung der Probenoberflächen, Schwankungen der Zusammensetzung oder Einschlüsse wie z.B. Gasblasen können zu einer Inhomogenität von Glasproben führen. Messungen an verschiedenen Positionen oder mit unterschiedlichen Durchmessern des IR-Strahls können infolge dieser Inhomogenität zu unterschiedlichen Spektren führen.

Um die Homogenität des NPL-Standards zu untersuchen, wurden mit dem IR-Mikroskop A590 der Fa. Bruker Spektren des Standards an 121 verschiedenen Positionen, die auf einem 11x11-Punkte umfassenden Raster liegen, direkt hintereinander gemessen. Der Messabstand der einzelnen Punkte betrug 0.6 mm. Die detektierte Strahlung wurde an jeder Position durch eine Blende auf einen Durchmesser von 0.1 mm auf der Probenoberfläche begrenzt. In Abb. 13 ist das Ergebnis dieses sogenannten „Mappings“ dargestellt.

Die relative Standardabweichung der Extinktion E_{3512}^b beträgt bei diesen 121 Messungen 0.34 %. Ein sehr ähnliches Bild erhält man, wenn 121 Spektren an einer Position direkt hintereinander gemessen werden. Hierbei wurde eine relative Standardabweichung von 0.31 % erhalten, die die Stabilität des Mikroskops während des Mappings widerspiegelt. In den Spektrometern werden sehr viel höhere Blendendurchmesser verwendet als bei den IR-mikroskopischen Untersuchungen. Bei den Messungen im Spektrometer findet also eine Mittelung über viele der am IR-Mikroskop bestimmten Extinktionen statt. Aufgrund dieser Überlegung und wegen der sehr guten Übereinstimmung beider oben genannten Standardabweichungen kann davon ausgegangen werden, dass die Messunsicherheit durch eine Probeninhomogenität des NPL-Standards vernachlässigbar gering ist.

3.2.5 Temperatur

Die im Zertifikat angegebenen Transmissionswerte für den NPL-Standard sind für einen Temperaturbereich von $32 \pm 4^\circ\text{C}$ gültig. Liegt die Temperatur der Probe bei der Messung außerhalb dieses Bereiches, ist eine Korrektur mit Hilfe der im Zertifikat angegebenen thermochromen Koeffizienten erforderlich (Tab. 7). Die im Probenraum gemessenen Temperaturen liegen am IFS66v zwischen 28°C und 30°C und am IFS66 zwischen 27°C und 29°C . Die tatsächliche Tempertur der durchstrahlten Probe ist nur sehr schwer zu ermitteln, wird aber etwas höher sein als die des umgebenden Probenraumes, da die Probe direkt der IR-Strahlung ausgesetzt ist. Eine Korrektur ist demnach nicht notwendig.

Tab. 7: Änderung der Transmissionen des NPL-Standards pro K Temperaturänderung

Transmission	thermochromer Koeffizient
T_{3990}	-0.00011 ± 0.00005
T_{3512}	$+0.00002 \pm 0.00005$
T_{3031}	$+0.00006 \pm 0.00005$
T_{2739}	$+0.00001 \pm 0.00005$
T_{2598}	-0.00012 ± 0.00005
T_{2473}	-0.00010 ± 0.00005

3.3 Einfluss des Gerätes

Wesentliche Geräteeigenschaften, die Einfluss auf die Spektren haben, sind vor allem die Präzision der Messungen, die durch die Stabilität des Gerätes und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bestimmt werden, und die Nichtlinearität des verwendeten Detektors. Weiterhin wurde untersucht, ob systematische Abweichungen durch einen Offset der Nulllinie bei den Messungen eine Rolle spielen.

3.3.1 Offset der Nulllinie

Die Interferogramme enthalten nur die Informationen über die modulierten Strahlungsanteile, die auf den Detektor treffen. Die unmodulierten Anteile spielen bei der FT keine Rolle und werden daher bei der Messung nicht berücksichtigt.

Messungen am IFS66v mit abgeblendeter Strahlungsquelle und dem NPL-Standard an der Probenposition zeigen, dass modulierte Strahlungsanteile, die nicht von der Strahlungsquelle stammen und zu einem Offset der Nulllinie führen können, nicht auftreten⁶. In den Transmissionsspektren wurden keine Signale größer Null erhalten, die außerhalb des Rauschpegels liegen.

Daneben können rein elektronische Effekte zu modulierten Anteilen im Interferogramm führen, auch wenn keine Strahlung auf den Detektor trifft [15]. Messungen mit einer strahlungsundurchlässigen Metallplatte an der Probenposition haben gezeigt, dass Störungen auch aufgrund dieser Effekte nicht auftreten.

3.3.2 Nichtlinearität des Detektors

Halbleiter-Detektoren wie z.B. MCT-Detektoren verhalten sich auch bei niedrigen Strahlungsintensitäten nichtlinear. Besteht kein linearer Zusammenhang zwischen der auf den Detektor fallenden Strahlungsintensität und dem Detektorsignal, treten im Einstrahlspektrum im Bereich zwischen Null und der niedrigsten noch vom Detektor wahrgenommenen Wellenlänge Intensitäten größer Null auf [39]. Messungen [40] [41] und Simulationen [42] zeigen, dass durch die Nichtlinearität Störungen im gesamten Spektralbereich, insbesondere im Bereich stark absorbierender Banden, auftreten. Für die Korrektur der Nichtlinearität bei MCT-Detektoren sind verschiedene Soft- und Hardwarelösungen vorgeschlagen worden [40] [43] [44]. Störungen durch nichtlineare Effekte können auch dadurch verringert werden, dass die auf den Detektor treffende Strahlungsintensität durch optische Filter oder Blenden abgeschwächt wird, um in einen

⁶ Bei Messungen mit sehr hohen Probertemperaturen muss wegen der Emission der Probe mit einem Offset der Nulllinie gerechnet werden [38].

linearen Arbeitsbereich des Detektors zu gelangen.

Die Nichtlinearität bei DTGS-Detektoren ist im allgemeinen ein nur sehr schwacher Effekt und wird durch die Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit verursacht. Bei Messungen mit leerem Messkanal oder mit Proben, die die Strahlungsintensität nur geringfügig abschwächen, ist die Temperatur des Detektorelementes infolge einer Erwärmung durch die IR-Strahlung etwas höher als bei Messungen mit Proben, die sehr stark absorbieren. Bei diesen Proben, zu denen die Gläser gehören, kann sich demzufolge die Empfindlichkeit des Detektors bei Hintergrund- und Probenmessung unterscheiden.

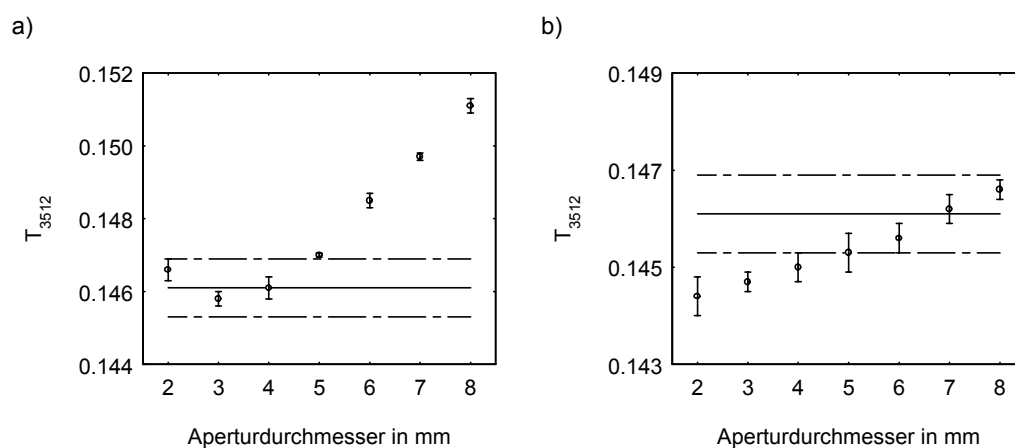


Abb. 14: Mittelwerte und Präzisionen der Transmission T_{3512} des NPL-Standards in Abhängigkeit vom Aperturdurchmesser bei Messungen mit leerem Messkanal als Hintergrund a) am IFS66v und b) am IFS66 (durchgezogene Linie: zert. Wert, gestrichelte Linien: \pm Unsicherheit des zert. Wertes)

Um den Einfluss der Nichtlinearität der DTGS-Detektoren an den Spektrometern IFS66 und IFS66v auf die Spektren des NPL-Standards zu untersuchen, wurde bei Messungen mit leerem Messkanal als Hintergrund systematisch der Durchmesser der Aperturblende variiert. Am IFS66v ist eine deutliche Abhängigkeit der Transmission T_{3512} vom Aperturdurchmesser zu erkennen (Abb. 14a). Die bei 3 und 8 mm Aperturdurchmesser erhaltenen Werte unterscheiden sich um 3.5 %. Eine weniger stark ausgeprägte Abhängigkeit wird am IFS66 beobachtet (Abb. 14b). Der Unterschied zwischen minimalem und maximalem Wert beträgt hier 1.5 %. Gleiche Abhängigkeiten werden an beiden Geräten auch für die Transmissionen T_{3990} , T_{3031} , T_{2739} , T_{2598} und T_{2473} erhalten. In allen Fällen sind die bei hohen Aperturdurchmessern erhaltenen Werte immer höher als bei niedrigen.

Messungen am IFS66v bei hohen Aperturdurchmessern mit wellenlängen-unabhängigen Strahlungsabschwächern⁷, die sich bei der Hintergrund- und Probenmessung zwischen Probenhalter und Interferometer befinden, haben gezeigt, dass die Transmissionswerte mit abnehmender Durchlässigkeit der Abschwächer in ähnlicher Weise niedriger werden wie durch die Verkleinerung des Aperturdurchmessers. Beide Vorgehensweisen, um die auf den Detektor fallende Strahlungsintensität zu verringern, haben den Nachteil, dass der große Unterschied zwischen den Intensitäten bei Hintergrund- und Probenmessung erhalten bleibt. Durch die Absorption des NPL-Standards wird die Gesamtintensität der polychromatischen IR-Strahlung, die auf den Detektor trifft, auf etwa 20 % des Wertes für den leeren Messkanal reduziert. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass das Intensitätsmaximum der Strahlungsquelle, das bei etwa 1800 cm^{-1} liegt, bei der Probenmessung durch den cut-off bei etwa 2000 cm^{-1} abgeschnitten wird (Abb. 15). Wesentlich besser geeignet sind optische Filter, die ebenso wie der NPL-Standard einen cut-off bei $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ aufweisen. In Abb. 16 ist das Spektrum eines geeigneten Glasfilters dargestellt, der aus einfachem Fensterglas besteht und eine Schichtdicke von 1.1 mm aufweist. Bei Verwendung dieses Glasfilters sinkt die Gesamtintensität bei der Probenmessung nur noch auf etwa 50 % des ursprünglichen Wertes (Abb. 17). Ebenfalls geeignet sind Infrasil-Fenster mit einer Schichtdicke von etwa 0.5 mm, die aus synthetischem Quarzglas mit einem OH-Gehalt $\leq 8\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ bestehen.

Messungen bei unterschiedlichen Aperturdurchmessern mit dem Glasfilter aus Fensterglas als Strahlungsabschwächer zeigen, dass der Einfluss der Nichtlinearität deutlich verringert wird (Abb. 18). Die Unterschiede der bei Aperturdurchmessern zwischen 4 und 10 mm gemessenen Transmission T_{3512} betragen bei beiden Spektrometern maximal nur noch 0.4 %. Ein Vergleich mit den zertifizierten Werten zeigt weiterhin, dass am IFS66v die Transmissionen bei allen Aperturdurchmessern in dem vom NPL angegebenen Vertrauensbereich liegen. Bei den Messungen ohne Strahlungsabschwächer wurden bei hohen Aperturdurchmessern dagegen deutliche Abweichungen von den zertifizierten Werten beobachtet (Abb. 14a).

Den stärksten Einfluss auf das Interferogramm hat die Detektor-Nichtlinearität im Bereich des Maximums. Nichtlineare Effekte führen auf spektraler Ebene daher vor allem zu einer konstanten Verschiebung der Basislinie im gesamten Spektralbereich. Bei der Bestimmung von E_{3512}^b und E_{2739}^b sind demzufolge wesentlich geringere Abhängigkeiten vom Aperturdurchmesser zu erwarten, was durch die oben beschriebenen Messungen auch bestätigt werden konnte (Abb. 19).

⁷ Die eingesetzten Abschwächer bestehen aus Nickelfolien mit hexagonal angeordneten, runden Öffnungen, durch deren Abstand und Durchmesser die Durchlässigkeit festgelegt wird.

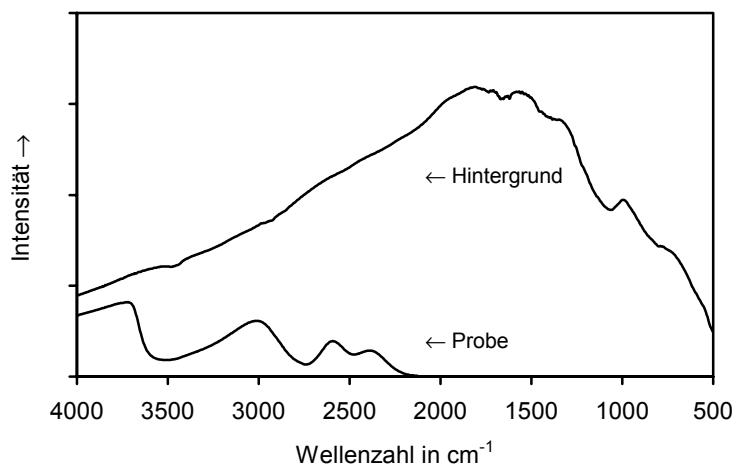


Abb. 15: Einstrahlspektren bei Messungen des NPL-Standards mit leerem Messkanal als Hintergrund

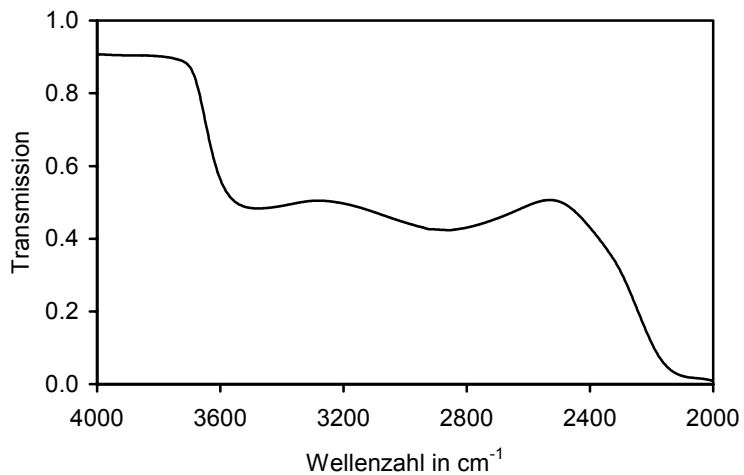


Abb. 16: Spektrum eines Glasfilters (Fensterglas, Schichtdicke: 1.1 mm)

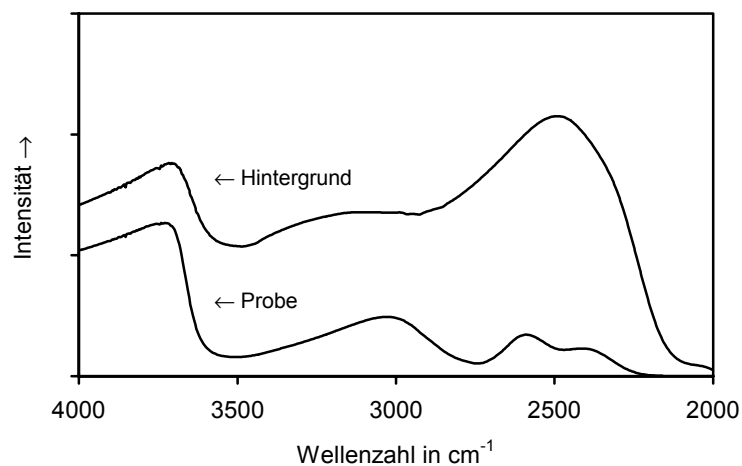


Abb. 17: Einstrahlspektren bei Messungen des NPL-Standards mit einem Glasfilter als Hintergrund

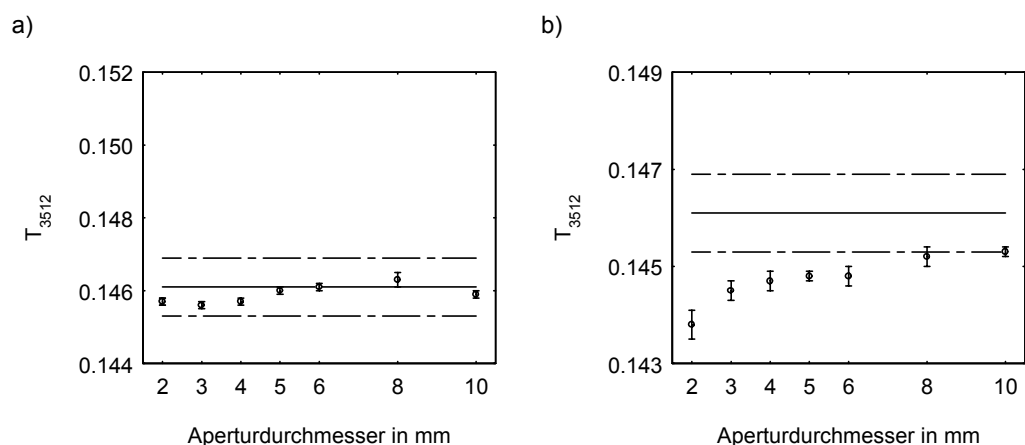


Abb. 18: Mittelwerte und Präzisionen der Transmission T_{3512} des NPL-Standards in Abhängigkeit vom Aperturdurchmesser bei Messungen mit einem Glasfilter als Hintergrund a) am IFS66v und b) am IFS66 (durchgezogene Linie: zert. Wert, gestrichelte Linien: \pm Unsicherheit des zert. Wertes)

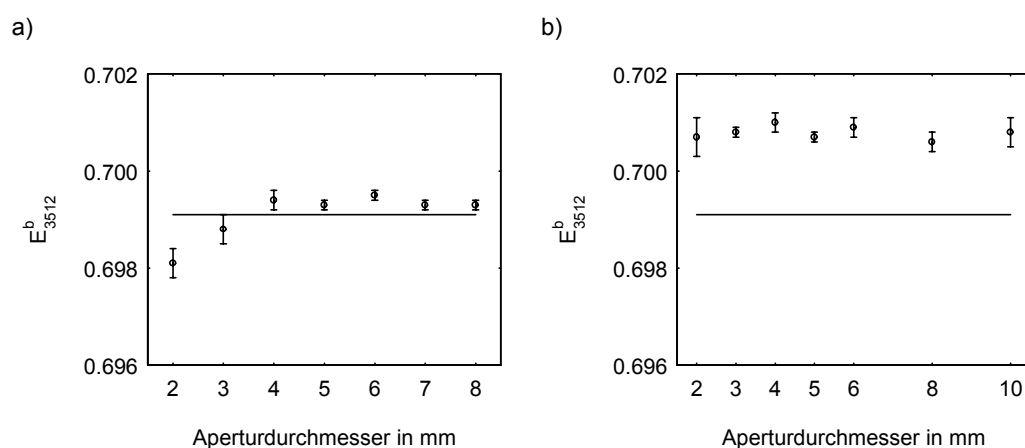


Abb. 19: Mittelwerte und Präzisionen der Extinktion E^b_{3512} des NPL-Standards in Abhängigkeit vom Aperturdurchmesser bei Messungen am IFS66v a) mit leerem Messkanal und b) mit einem Glasfilter als Hintergrund (durchgezogene Linie: aus den zertifizierten Transmissionen berechnete Extinktion)

Die Differenzen der maximalen und minimalen Transmission bzw. Extinktion bei Aperturdurchmessern zwischen 4 und 10 mm werden als verbleibende systematische Abweichung infolge der Detektor-Nichtlinearität angesehen. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 8 aufgeführt.

Tab. 8: Systematische Abweichungen der Transmissionen und Extinktionen des NPL-Standards infolge der Detektor-Nichtlinearität bei Messungen mit Strahlungsabschwächer

	ΔT_{3990}	ΔT_{3512}	ΔT_{3031}	ΔT_{2739}	ΔT_{2598}	ΔT_{2473}	ΔE^b_{3512}	ΔE^b_{2739}
IFS66	0.0013	0.0006	0.0006	0.0003	0.0003	0.0002	0.0012	0.0012
IFS66v	0.0026	0.0006	0.0017	0.0004	0.0008	0.0005	0.0004	0.0012

3.3.3 Stabilität des Spektrometers

Die optischen Komponenten eines FT-IR-Spektrometers sind bezüglich ihrer Funktion geringen Fluktuationen unterworfen, die wegen der Einstrahlcharakteristik dieser Geräte zu einer Verschiebung der Basislinie in den Transmissionsspektren führen können.

Temperaturschwankungen im Spektrometer bewirken z.B. eine Veränderung der Empfindlichkeit von DTGS-Detektoren und können eine Dejustierung des Strahlteilers infolge der thermischen Ausdehnung der verwendeten Materialien verursachen [45]. Ein wesentlicher Einflussfaktor ist die Präzision der Spiegelbewegung: Wenn in einem Michelson-Interferometer die Orientierung des beweglichen Spiegels nur geringfügig von der zur Bewegungsrichtung vertikalen Lage abweicht, sind die beiden sich am Strahlteiler treffenden Teilstrahlen nicht mehr exakt parallel. Die Folge hiervon ist eine wellenzahlabhängige Drift der Spektren, die zu höheren Wellenzahlen hin stärker wird [9] [46].

Üblicherweise wird die Stabilität des Spektrometers durch das Messen von 100%-Linien untersucht, die als Quotient zweier hintereinander aufgenommener Einstrahlspektren des leeren Messkanals bestimmt werden. Um die Stabilität beurteilen zu können, wird der Zeitabstand zwischen beiden Messungen variiert. In Abb. 20 ist z.B. das Ergebnis eines 8-stündigen Langzeittests am IFS66v dargestellt.

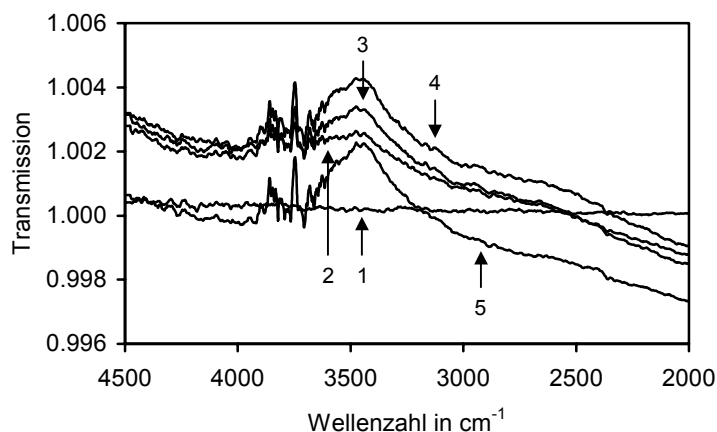


Abb. 20: Langzeittest am IFS66v (Zeitabstand zwischen Hintergrund- und Probenmessung: 1 = 0, 2 = 2 h, 3 = 4 h, 4 = 6 h, 5 = 8 h)

Langzeinstabilitäten können dadurch vermieden werden, dass die Hintergrundmessung immer direkt vor oder nach der Probenmessung erfolgt. Vor allem wegen der geringen Instabilität der Spiegelbewegung kann eine Drift der Spektren aber nicht völlig ausgeschlossen werden, da durch das Einsetzen der Probe bedingt ca. 2 bis 3 min zwischen Hintergrund- und Probenmessung liegen.

Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden am IFS66v hintereinander mehrere Spektren des NPL-Standards gemessen, wobei immer das gleiche Hintergrundspektrum wie bei der ersten Messung verwendet wurde. Die beobachtete Drift der Transmissionen ist bei hohen Wellenzahlen erwartungsgemäß stärker als bei niedrigen: Die Differenz der maximalen und minimalen Transmission im untersuchten Zeitraum von 8 min zwischen erster und letzter Probenmessung beträgt 0.0014 für T_{3990} und 0.0001 für T_{2473} (Abb. 21)

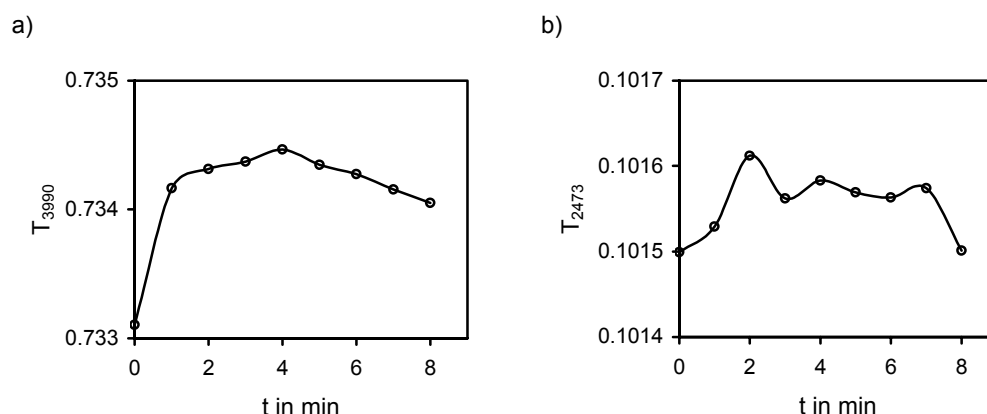


Abb. 21: Drift der Transmissionen a) T_{3990} und b) T_{2473} des NPL-Standards am IFS66v nach der ersten Probenmessung ($t = 0$)

Aus den Ergebnissen mehrerer Messreihen am IFS66 und IFS66v werden für die maximale Drift, die in einem Zeitraum von ca. 2 bis 3 min auftreten kann, die in Tab. 9 angegebenen Werte abgeschätzt.

Tab. 9: Geschätzte Drift der Transmissionen und Extinktionen des NPL-Standards zwischen Hintergrund- und Probenmessung (max. Zeitabstand: 2 bis 3 min)

	ΔT_{3990}	ΔT_{3512}	ΔT_{3031}	ΔT_{2739}	ΔT_{2598}	ΔT_{2473}	ΔE^b_{3512}	ΔE^b_{2739}
IFS66	0.0015	0.0015	0.0005	0.0002	0.0002	0.0001	0.0030	0.0010
IFS66v	0.0020	0.0010	0.0015	0.0003	0.0003	0.0002	0.0015	0.0010

3.3.4 Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Spektrum hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab (s. z.B. [9] [27]). Die wesentlichen Parameter sind die Wahl des Detektors, die auf den Detektor fallende Strahlungsintensität, die Messdauer und die Auflösung.

In den Spektrometern IFS66 und IFS66v sind für den MIR-Bereich standardmäßig pyroelektrische DTGS-Detektoren eingesetzt. Mit den sehr viel empfindlicheren Halbleiter-Detektoren aus Quecksilber-Cadmium-Tellurid („MCT-Detektoren“) können deutlich höhere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse erreicht werden, allerdings haben MCT-Detektoren gegenüber den DTGS-Detektoren den Nachteil, dass sie mit flüssigem

Stickstoff gekühlt werden müssen und auch bei niedrigen Strahlungsintensitäten zu nichtlinearem Verhalten neigen.

Für die anderen oben genannten Faktoren gilt: Je höher die auf den Detektor fallende Strahlungsintensität, was z.B. durch die Wahl des Aperturdurchmessers gesteuert werden kann, je länger die Messdauer bzw. je höher die Anzahl Scans pro Spektrum und je niedriger die Auflösung ist, desto höher ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis [9].

Tab. 10: Rauschen und Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N) im Wellenzahlbereich von 4000 bis 3980 cm^{-1} in den Transmissionsspektren des NPL-Standards bei Messungen ohne Strahlungsabschwächer

Aperturdurchmesser in mm	2	4	6	8
IFS66 ^{a)}				
Rauschen	0.0009	0.0003	0.0003	0.0003
S/N	780	2320	2290	2170
IFS66v ^{b)}				
Rauschen	0.00020	0.00007	0.00006	0.00004
S/N	3270	10600	11800	18100

^{a)} Aufl. 4cm^{-1} , einseitige Interferogramme, Anzahl Scans pro Spektrum = 32

^{b)} Aufl. 4cm^{-1} , einseitige Interferogramme, Anzahl Scans pro Spektrum = 100

Tab. 11: Rauschen und Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N) in den Transmissionsspektren des NPL-Standards bei Messungen mit einem Glasfilter als Strahlungsabschwächer ^{a)}

	IFS66 ^{b)}	IFS 66 ^{c)}	IFS66v ^{b)}	IFS66v ^{c)}
Anzahl Scans	32	32	128	128
Rauschen	0.0002	0.0003	0.00006	0.00012
S/N	3320	490	11500	1200

^{a)} Aufl. 4 cm^{-1} , doppelseitige Interferogramme, Aperturdurchmesser = 4 mm

^{b)} spektraler Bereich: 4000 bis 3980 cm^{-1}

^{c)} spektraler Bereich: 3520 bis 3500 cm^{-1}

In Tab. 10 sind an den Spektrometern IFS66 und IFS66v bei verschiedenen Aperturdurchmessern erhaltene Signal-zu-Rausch-Verhältnisse⁸ angegeben und in Tab. 11 die Werte, die bei Messungen mit einem Glasfilter als Strahlungsabschwächer erhalten wurden. Ein Vergleich der in beiden Tabellen für das IFS66v angegebenen Werte zeigt die Abhängigkeit von der auf den Detektor fallenden Strahlungsintensität: Eine Verkleinerung des Aperturdurchmessers führt erwartungsgemäß zu geringeren Signal-zu-Rausch-

⁸ Das Rauschen wird als Wurzel aus der Summe der mittleren Abweichungsquadrate zu einer an das Spektrum angepassten Gerade berechnet („RMS-Rauschen“).

Verhältnissen. Die geringeren Signal-zu-Rausch-Verhältnisse am IFS66 gegenüber dem IFS66v können vor allem auf die kürzere Messdauer und eine geringere Empfindlichkeit des Detektors zurückgeführt werden. Für die Abhängigkeit von der Messdauer gilt allgemein, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis proportional zu \sqrt{N} (N = Anzahl Scans pro Spektrum) ist.

Das Rauschen im dem spektralen Bereich unter 3600 cm^{-1} des NPL-Standards, in dem die Absorptionsbanden liegen, ist nahezu konstant und höher als im Bereich von 4000 bis 3980 cm^{-1} (Tab. 11). Da auch die Transmissionswerte deutlich niedriger sind, werden in diesem spektralen Bereich wesentlich schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse erhalten. Das für den Bereich von 3520 bis 3500 cm^{-1} angegebene Rauschsignal wird in der Unsicherheitsbetrachtung für alle Transmissionswerte T_{3512} bis T_{2473} verwendet.

Das Rauschen in Extinktionseinheiten (N^{Ex}) kann aus dem in Transmission bestimmten Rauschen (N^{T}) berechnet werden:

$$(3.6) \quad N^{\text{Ex}} = \log\left(\frac{N^{\text{T}}}{\bar{T}} + 1\right)$$

\bar{T} ist die mittlere Transmission im untersuchten Spektralbereich. Die nach Gleichung (3.6) berechneten Werte für die Messungen mit Strahlungsabschwächer sind in Tab. 12 zusammengefasst.

Tab. 12: Aus den in Tab. 11 angegebenen Werten nach Gl. (3.6) berechnete Rauschsignale in Extinktionseinheiten und Signal-zu-Rausch-Verhältnisse (S/N)

	IFS66 ^{a)}	IFS66 ^{b)}	IFS66v ^{a)}	IFS66v ^{b)}
Rauschen	0.0001	0.0009	0.00004	0.00030
S/N	1060	1070	3200	2380

^{a)} spektraler Bereich: 4000 bis 3980 cm^{-1}

^{b)} spektraler Bereich: 3520 bis 3500 cm^{-1}

3.4 Messbedingungen für FT-IR-spektroskopische Messungen von Gläsern

Aus den in den Abschnitten 3.1 bis 3.3 beschriebenen Untersuchungen können Empfehlungen für die Wahl der Messbedingungen und Geräteeinstellungen bei FT-IR-spektroskopischen Messungen an Gläsern abgeleitet werden. Eine Zusammenstellung der für die Messungen an den Spektrometern IFS66 und IFS66v festgelegten Parameter ist im Anhang in Abschnitt 7.1 gegeben.

3.4.1 FT-Parameter

Systematische Abweichungen durch die FT können durch Einstellen geeigneter Parameter vermieden werden:

1. Bei der Akquisition doppelseitiger Interferogramme und Berechnung der Spektren nach dem Power-Verfahren treten Phasenfehler im Spektrum grundsätzlich nicht auf. Die Verwendung der Mertz-Phasenkorrektur mit Phasenauflösungen höher als 128 cm^{-1} liefert die gleichen Ergebnisse.
2. Systematische Abweichungen durch die Apodisation können im allgemeinen durch Einstellen schwacher Apodisationsfunktionen, z.B. die schwache Norton-Beer-Funktion oder die Happ-Genzel-Funktion, minimiert werden. Bei den Spektrometern IFS66 und IFS66v sind die systematischen Abweichungen durch die Apodisation bei Verwendung der Trapezfunktion und Auflösungen höher als 16 cm^{-1} vernachlässigbar gering. Von der Verwendung der Dreieckfunktion bei quantitativen Messungen muss grundsätzlich abgeraten werden.

3.4.2 Störungen durch die Probe

Bei Messungen des NPL-Standards an den Spektrometern IFS66 und IFS66v spielen probenspezifische Einflussgrößen eine sehr geringe Rolle. Dies kann für andere Glasproben und Spektrometer nicht verallgemeinert werden.

1. Reflexionen zwischen Probe und optischen Bauteilen können durch Vergleich der Spektren untersucht werden, die bei senkrechtem und schrägem Einfall der IR-Strahlung auf die Probenoberfläche gemessen wurden. Eine Drehung der Probe um etwa 5° ist hierfür ausreichend. Die Messungen des NPL-Standards haben gezeigt, dass Störungen durch diese Reflexionen auftreten, aber im Vergleich zu den gerätespezifischen Einflussgrößen eine untergeordnete Rolle spielen (vgl. Tab. 13 und Tab. 14 in Abschnitt 3.5.2). Daher wurde für die Messungen des NPL-Standards die standardmäßige Probenanordnung mit senkrechtem Einfall der IR-Strahlung beibehalten.
2. Spektrale Interferenzen infolge von Mehrfachreflexionen können durch Einstellen einer ausreichend niedrigen Auflösung unterbunden werden. Für Messungen des NPL-Standards ist eine Auflösung von 4 cm^{-1} geeignet. Bei Gläsern mit anderen Schichtdicken und Brechungsindices können hierfür andere Auflösungen erforderlich sein. Allgemein formuliert muss die Auflösung niedriger sein als der Abstand der Maxima bzw. Minima im Interferenzmuster.
3. Systematische Abweichungen durch Veränderung des Strahlenganges (Defokussierung der IR-Strahlung und Parallelversatz bei schräger Probenanordnung) sind bei Gläsern, die ähnlich wie der NPL-Standard einen Brechungs-

index von etwa 1.5 und eine Schichtdicke von ca. 1 mm aufweisen, nicht zu erwarten. Bei zunehmender Schichtdicke nehmen diese Effekte zu, zusätzlich werden Störungen durch die Nichtlinearität des Detektors verstärkt. Daher sollten für quantitative Messungen keine Proben mit Schichtdicken über 5 mm vermessen werden.

4. Die Homogenität der Probe muss in jedem Fall überprüft werden, entweder IR-mikroskopisch oder durch Vergleich der Spektren, die durch Durchstrahlen verschiedener Bereiche der Probe mit dem Spektrometer gemessen wurden. Letztere Vorgehensweise ist im Rahmen dieser Arbeit bei der Untersuchung der Homogenität von KBr-Presslingen angewandt worden (s. Abschnitt 5.3). IR-mikroskopische Messungen haben gezeigt, dass der NPL-Standard homogen ist.

3.4.3 Gerätespezifische Einflussgrößen

Für die Messungen des NPL-Standards wurden als Strahlungsquelle ein Globar, ein KBr/Ge-Strahlteiler und ein DTGS-Detektor ausgewählt. Dies sind die optischen Komponenten, die für Routineanwendungen standardmäßig in den meisten kommerziell erhältlichen FT-IR-Spektrometern eingesetzt werden.

1. Ein Offset der Nulllinie aufgrund von Streulicht oder elektronischen Effekten ist bei FT-IR-Spektrometern nicht zu erwarten und muss daher nicht überprüft werden.
2. Die Messungen des NPL-Standards haben gezeigt, dass an den Spektrometern IFS66 und IFS66v die Nichtlinearität des Detektors einen sehr hohen Einfluss auf die Ordinatenrichtigkeit bei der Bestimmung absoluter Transmissionswerte hat. Nichtlineare Effekte führen zu einer Aperturabhängigkeit der Transmissionen, die an allen Positionen im Spektrum zu Abweichungen in die gleiche Richtung führen. Wird eine solche Aperturabhängigkeit beobachtet, ist die Verwendung eines optischen Filters als Strahlungsabschwächer zu empfehlen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür ein Glasfilter, der bei etwa 2000 cm^{-1} einen cut-off aufweist, ausgewählt. Strahlungsabschwächer, die den gesamten MIR-Bereich gleichmäßig abschwächen, sind weniger gut geeignet.
3. Um systematische Abweichungen durch die Drift des Spektrometers zu minimieren, wurde das Hintergrundspektrum immer unmittelbar vor dem Probenspektrum gemessen.

3.5 Unsicherheitsbetrachtung

In den vorangegangenen Abschnitten sind die wesentlichen Unsicherheitsbeiträge bei FT-IR-spektroskopischen Transmissionsmessungen an Gläsern beschrieben worden. In diesem Abschnitt erfolgt die Berechnung der Unsicherheiten für die Bestimmung von absoluten Transmissionen und basislinienkorrigierten Extinktionen nach dem im

folgenden Abschnitt skizzierten Verfahren.

3.5.1 Allgemeines Verfahren zur Berechnung der Unsicherheit

Die Berechnung der kombinierten Unsicherheit $u_c(y)$ einer Messgröße $y(x_1, \dots, x_n)$, deren Wert von den Einflussgrößen x_i abhängt, erfolgt im Falle unkorrelierter Einflussgrößen durch quadratisches Addieren aller n Unsicherheitsbeiträge [5]:

$$(3.7) \quad u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1,n} c_i^2 \cdot u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1,n} u(y, x_i)^2}$$

Die Faktoren c_i sind Empfindlichkeitskoeffizienten, die als partielle Ableitungen $\partial y(x_1, \dots, x_n) / \partial x_i$ bestimmt werden und $u(x_i)$ die Unsicherheiten der Einflussgrößen x_i . Die Unsicherheitsbeiträge $u(y, x_i)$ sind die Unsicherheiten in y , die aus der Unsicherheit der Einflussgröße x_i herrühren und entsprechen dem Produkt $c_i \cdot u(x_i)$.

Um Gleichung (3.7) anwenden zu können, müssen die Unsicherheitsbeiträge als Standardunsicherheiten ausgedrückt werden. Für Einflussgrößen, deren Werte statistisch verteilt sind, werden diese als Standardabweichung berechnet (Type A-Auswertung). Die Standardunsicherheit von Einflussgrößen, deren Wert von systematischen Abweichungen herrührt und nicht durch Wiederholmessungen ermittelt werden kann, muss mittels einer Abschätzung bestimmt werden (Type B-Auswertung). Sind die Grenzen eines Intervalls bekannt, in dem der Messwert liegt, und sind alle Werte im Intervall als gleich wahrscheinlich anzusehen (Rechteckverteilung), kann die Abschätzung nach folgender Gleichung vorgenommen werden:

$$(3.8) \quad u(x_i) = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{\sqrt{12}}$$

Sind die Randwerte des bekannten Intervalls unwahrscheinlich, kann die Standardunsicherheit unter Annahme einer Dreieck-Verteilung abgeschätzt werden:

$$(3.9) \quad u(x_i) = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{\sqrt{24}}$$

3.5.2 Unsicherheiten der Transmissionen und Extinktionen

Die Messgrößen T_{3512} , T_{3031} , T_{2739} , T_{2598} und T_{2473} sind die Werte der bei etwa den angegebenen Positionen liegenden Maxima und Minima im Transmissionsspektrum des NPL-Standards. T_{3990} wird als Transmissionswert an der Position $\tilde{\nu} = 3990 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Transmissionen sind nicht unabhängig voneinander: Basislinienverschiebungen z.B. durch die Nichtlinearität des Detektors führen an allen Positionen im Spektrum zu systematischen Abweichungen in die gleiche Richtung. Gleichung (3.7) kann daher in der angegebenen Form nicht auf die Bestimmungsgleichungen der Extinktionen $E_{3512}^b = \log(T_{3990}/T_{3512})$ und $E_{2739}^b = \log(T_{3990}/T_{2739})$ angewendet werden. Hierbei müssen die Korrelationen berücksichtigt und Gleichung (3.7) entsprechend

erweitert werden. Um diese Problematik zu umgehen, wurden für die Ermittlung der Unsicherheit der basislinienkorrigierten Extinktionen diese als Messgröße definiert und nach Berechnung gemäß den Bestimmungsgleichungen der Einfluss der verschiedenen Mess- und Geräteparameter auf diese untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in den Tabellen in den Abschnitten 3.1 bis 3.3 bereits enthalten.

Bei Einstellung der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Messbedingungen können die Unsicherheitsbeiträge der FT und der spektralen Interferenzen vernachlässigt werden. Gleiches gilt für die Störungen durch die Defokussierung der IR-Strahlung. Die Unsicherheitsbeiträge der Inhomogenität des NPL-Standards und der Abweichungen der Proben temperatur von dem im Zertifikat angegebenen Bereich sind ebenfalls vernachlässigbar gering. Die Unsicherheitsbeiträge der Reflexionen zwischen Probe und optischen Komponenten, der Nichtlinearität des Detektors und die Drift des Spektrometers werden aus den in Tab. 6, Tab. 8 und Tab. 9 angegebenen Intervallen nach Gleichung (3.8) abgeschätzt. Das RMS-Rauschen wird als Standardabweichung bestimmt, und geht ebenso wie die aus mehreren Wiederholmessungen ermittelte Präzision direkt als Standardunsicherheit in die Unsicherheitsbilanz ein. Für die Bestimmung basislinienkorrigierter Extinktionen werden zwei Punkte im Spektrum benötigt. Daher werden die in Tab. 12 für beide Bereiche angegebenen Rauschsignale in der Unsicherheitsbilanz berücksichtigt. Alle Standardunsicherheiten $u(y, x_i)$ für die Messungen am IFS66 und IFS66v sind in Tab. 13 und Tab. 14 zusammengefasst.

Die aus 11 Einzelmessungen bei senkrechtem Einfall der IR-Strahlung erhaltenen Mittelwerte, die Unsicherheiten $u_c(y)$ und die Abweichungen von den zertifizierten Werten sind in Tab. 15 und Tab. 16 zusammengefasst.

An beiden Spektrometern besteht eine gute Übereinstimmung der gemessenen Transmissionen mit den zertifizierten Werten. Die relativen Abweichungen sind bei allen Transmissionen ≤ 1 %. Der Vergleich der gemessenen Transmissionen mit den zertifizierten Werten mit Hilfe des E_n -Testes zeigt, dass diese Abweichungen durch die Unsicherheiten erklärt werden können, d.h., statistisch nicht signifikant sind. Mit den optimierten Messbedingungen werden im Rahmen der Messunsicherheit also richtige Werte erhalten. Da sich infolge von Korrelationen systematische Abweichungen der Transmissionen zum Teil kompensieren, sind die Unsicherheiten der basislinienkorrigierten Extinktionen niedriger als die der absoluten Transmissionen.

Tab. 13: Standardunsicherheiten $u(y, x_i)$ der Transmissionen und Extinktionen des NPL-Standards bei Messungen am IFS66

Messgröße	T_{3990}	T_{3512}	T_{3031}	T_{2739}	T_{2598}	T_{2473}	E_{3512}^b	E_{2739}^b
FT ^{a)}	0	0	0	0	0	0	0	0
Interferenzen	0	0	0	0	0	0	0	0
Reflexionen	0.0012	0.00017	0.00023	0.00006	0.00014	0.00009	0.00014	0.00006
Defokussierung	0	0	0	0	0	0	0	0
Homogenität	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperatur	0	0	0	0	0	0	0	0
0%-Offset	0	0	0	0	0	0	0	0
Nichtlinearität	0.00038	0.00017	0.00017	0.00009	0.00009	0.00006	0.00035	0.00035
Drift	0.00043	0.00043	0.00014	0.00006	0.00006	0.00003	0.00087	0.00029
Rauschen ^{b)}	0.00022	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.00013	0.00013
							0.00090	0.00090
Präzision ^{c)}	0.0024	0.0005	0.0009	0.0002	0.0004	0.0003	0.0006	0.0009

a) Apodisation, Phasenkorrektur

b) E_{3512}^b und E_{2739}^b : Bereich von 4000 bis 3980 cm^{-1} (oben) und 3520 bis 3500 cm^{-1} (unten)

c) aus 11 Wiederholmessungen ermittelte Standardabweichung

Tab. 14: Standardunsicherheiten $u(y, x_i)$ der Transmissionen und Extinktionen des NPL-Standards bei Messungen am IFS66v

Messgröße	T_{3990}	T_{3512}	T_{3031}	T_{2739}	T_{2598}	T_{2473}	E_{3512}^b	E_{2739}^b
FT ^{a)}	0	0	0	0	0	0	0	0
Interferenzen	0	0	0	0	0	0	0	0
Reflexionen	0.00009	0.00009	0.00026	0.00003	0.00009	0.00006	0.00026	0.00017
Defokussierung	0	0	0	0	0	0	0	0
Homogenität	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperatur	0	0	0	0	0	0	0	0
0%-Offset	0	0	0	0	0	0	0	0
Nichtlinearität	0.00075	0.00017	0.00049	0.00012	0.00023	0.00014	0.00012	0.00035
Drift	0.00058	0.00029	0.00043	0.00009	0.00009	0.00006	0.00043	0.00029
Rauschen ^{b)}	0.00006	0.00012	0.00012	0.00012	0.00012	0.00012	0.00004	0.00004
							0.00030	0.00030
Präzision ^{c)}	0.0018	0.0002	0.0005	0.0007	0.0002	0.0001	0.0005	0.0006

a) Apodisation, Phasenkorrektur

b) E_{3512}^b und E_{2739}^b : Bereich von 4000 bis 3980 cm^{-1} (oben) und 3520 bis 3500 cm^{-1} (unten)

c) aus 11 Wiederholmessungen ermittelte Standardabweichung

Tab. 15: Mittelwerte der Transmissionen und Extinktionen des NPL-Standards sowie die Unsicherheiten und die Abweichungen von den zertifizierten Werten (für f/4-Optik und 0°, s. Tab. 5) bei Messungen am IFS66. Die angegebenen Unsicherheiten sind erweiterte Unsicherheiten ($k = 2$) und entsprechen einem 95%-Vertrauensniveau.

Messgröße	Mittelwert	Unsicherheit		Abweichung von T_{zert}	
#	#	absolut	relativ in %	absolut	relativ in %
T_{3990}	0.7320	0.0055	0.75	0.0014	0.19
T_{3512}	0.1446	0.0015	1.1	0.0015	1.0
T_{3031}	0.3585	0.0020	0.56	0.0011	0.31
T_{2739}	0.0644	0.0008	1.2	0.0003	0.46
T_{2598}	0.1705	0.0011	0.62	0.0002	0.12
T_{2473}	0.1009	0.0009	0.87	0.0003	0.30
Messgröße	Mittelwert	Unsicherheit		Abweichung von $E_{\text{zert}}^{\text{a)}$	
#	#	absolut	relativ in %	absolut	relativ in %
$E_{3512}^{\text{b)}$	0.7043	0.0029	0.41	0.0053	0.76
$E_{2739}^{\text{b)}$	1.056	0.0027	0.26	0.0032	0.30

^{a)} E_{zert} = aus den zert. Transmissionen berechnete Extinktion

Tab. 16: Mittelwerte der Transmissionen und Extinktionen des NPL-Standards sowie die Unsicherheiten und die Abweichungen von den zertifizierten Werten (für f/4-Optik und 0°, s. Tab. 5) bei Messungen am IFS66v. Die angegebenen Unsicherheiten sind erweiterte Unsicherheiten ($k = 2$) und entsprechen einem 95%-Vertrauensniveau.

Messgröße	Mittelwert	Unsicherheit		Abweichung von T_{zert}	
#	#	absolut	relativ in %	absolut	relativ in %
T_{3990}	0.7313	0.0041	0.56	0.0007	0.10
T_{3512}	0.1457	0.0008	0.58	0.0004	0.76
T_{3031}	0.3594	0.0017	0.48	0.0002	0.25
T_{2739}	0.0645	0.0015	2.3	0.0002	0.16
T_{2598}	0.1704	0.0007	0.41	0.0001	0.06
T_{2473}	0.1019	0.0005	0.44	0.0007	0.99
Messgröße	Mittelwert	Unsicherheit		Abweichung von $E_{\text{zert}}^{\text{a)}$	
#	#	absolut	relativ in %	absolut	relativ in %
$E_{3512}^{\text{b)}$	0.7005	0.0016	0.22	0.0015 ^{a)}	0.54
$E_{2739}^{\text{b)}$	1.055	0.0017	0.16	0.0022 ^{a)}	0.09

^{a)} E_{zert} = aus den zert. Transmissionswerten berechnete Extinktion

3.5.3 Unsicherheitsbetrachtung für die FT-IR-spektroskopische Bestimmung des Wassergehaltes in Kalk-Natron-Gläsern

Für die Berechnung des Wassergehaltes in Kalk-Natron-Gläsern nach dem vom TC14 empfohlenen Verfahren [16] müssen gemäß Gleichung (3.1) die Dichte des Glases, die Schichtdicke, die Extinktionen E_{3500}^b und E_{2900}^b und die Extinktionskoeffizienten ϵ_{3500} und ϵ_{2900} bekannt sein. Schichtdicken können mit einer Ablesegenauigkeit von ± 0.01 mm bestimmt werden. Bei einer Schichtdicke von 1 mm entspricht dies gemäß $\Delta d / \sqrt{12}$ einer relativen Unsicherheit von 0.3 %. Die Unsicherheit der Dichte ist vernachlässigbar gering, wenn die Dichte für die zu untersuchende Glasprobe gemessen oder aus der Zusammensetzung berechnet wird [16]. Für die relativen Unsicherheiten der Extinktionen wurden im Rahmen dieser Arbeit Werte zwischen 0.2 und 0.4 % gefunden. Werte für die Extinktionskoeffizienten sind in der Vorschrift enthalten, allerdings enthält die Vorschrift keine Angaben zur Unsicherheit dieser Werte. Das Aufstellen einer Unsicherheitsbilanz nach Gleichung (3.7) ist daher nicht möglich.

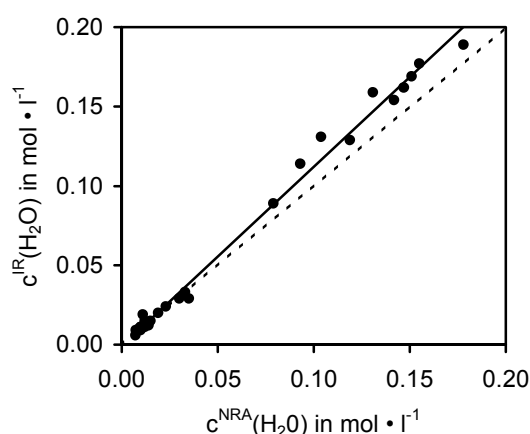


Abb. 22: Auftragung der nach [16] IR-spektroskopisch ermittelten Wasserkonzentrationen $c^{IR}(H_2O)$ gegen die mit der NRA bestimmten Wasserkonzentrationen $c^{NRA}(H_2O)$ für Alkali-Calcium-Silicatgläser [48] (gestrichelte Linie: theoret. zu erwartende Funktion $y = x$)

Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Bestimmung der Extinktionskoeffizienten ist, dass Proben mit vorher definiertem Wassergehalt nicht hergestellt werden können. Für die Kalibrierung des Verfahrens muss der Wassergehalt der Kalibrierproben daher mit einer anderen Methode bestimmt werden. Als besonders geeignetes Verfahren hat sich die Kernreaktionsanalyse (NRA) erwiesen, mit der Wassergehalte mit einer Unsicherheit von ca. 9 % bestimmt werden können [47]. Da die Extinktionskoeffizienten von der Zusammensetzung der Gläser beeinflusst werden, ist weiterhin eine hohe Anzahl unterschiedlicher Glasproben erforderlich, um Werte zu erhalten, die allgemein für eine

Reihe verschiedener Glaszusammensetzungen anwendbar sind. Eine Kalibrierung für die Bestimmung des Wassergehaltes in Gläsern ist also mit einem hohen Aufwand verbunden.

Im Rahmen eines an der BAM durchgeführten DFG-Projektes wurden für Glasproben der Zusammensetzung $16 R_2O \cdot 10 CaO \cdot 74 SiO_2$ ($R = Na, K, Cs$), $25 Na_2O \cdot 10 CaO \cdot 74 SiO_2$, $10 Na_2O \cdot 10 CaO \cdot 80 SiO_2$ und $8 Na_2O \cdot 8 K_2O \cdot 10 CaO \cdot 74 SiO_2$ die Wassergehalte mit Hilfe der NRA bestimmt und mit den nach [16] FT-IR-spektroskopisch ermittelten Werten verglichen [48]. In Abb. 22 sind die gemäß Gleichung (3.1) bestimmten Wasserkonzentrationen $c^{IR}(H_2O)$ gegen die mit der NRA bestimmten Werte $c^{NRA}(H_2O)$ aufgetragen. Die Differenzen der mit beiden Methoden bestimmten Werte sind bei Konzentrationen unter $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ niedriger als $0.002 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und steigen bei zunehmenden Wasserkonzentrationen bis zu $c^{IR}(H_2O) \approx 0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ auf maximal $0.03 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ an. Eine deutlich bessere Korrelation der Wasserkonzentrationen $c^{IR}(H_2O)$ und $c^{NRA}(H_2O)$ wurde durch Korrektur der Extinktionskoeffizienten auf die Werte $\epsilon_{3500} = 80 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $\epsilon_{2900} = 170 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ erhalten.

4 FT-IR-spektroskopische Messungen von Flüssigkeiten

Von der IUPAC wurden die optischen Konstanten (Brechungsindex n , Absorptionsindex k und molare Extinktionskoeffizienten ϵ) ausgewählter Banden von vier organischen Flüssigkeiten als Standard veröffentlicht [24]. Ausgangspunkt für diese Werte waren in sechs Laboratorien von neun verschiedenen Spektroskopikern mit FT-IR-Spektrometern gemessene Transmissionsspektren. Die angewandten Methoden und Ergebnisse sind für die vier Flüssigkeiten Benzol [49], Toluol [50], Chlorobenzol [51] und Dichlormethan [52] detailliert in der Fachliteratur beschrieben worden. Die Richtigkeit der Messungen wurde durch einen Vergleich [53] [54] mit den optischen Konstanten gezeigt, die durch Messungen mit einem gegen rotierende Sektorblenden kalibrierten, dispersiven IR-Spektrometer bestimmt worden sind [55]. Für die in [55] publizierten Daten ist eine Unsicherheit von $\pm 5\%$ angegeben worden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte erstens untersucht werden, mit welcher Genauigkeit molare Extinktionskoeffizienten von Flüssigkeiten durch Transmissionsmessungen bestimmt werden können. Hierfür wurden - ebenso wie in Kapitel 3 für die FT-IR-spektroskopischen Messungen an Gläsern beschrieben - der Einfluss zahlreicher Messparameter und Geräteeinstellungen auf die Spektren untersucht und die Richtigkeit der Messergebnisse durch Vergleich mit den Standardwerten überprüft. Als Modellverbindung wurde Dichlormethan ausgewählt. Zweitens sollte untersucht werden, mit welcher Genauigkeit quantitative Bestimmungen von Dichlormethan durchgeführt werden können, wenn entsprechend der Vorgehensweise eines Absolutverfahrens der Gehalt an Dichlormethan in Mischungen ohne eigene Kalibrierung anhand der in [24] publizierten Extinktionskoeffizienten ermittelt wird. Ein Beispiel für eine entsprechende Vorgehensweise ist die in Kapitel 3 beschriebene FT-IR-spektroskopische Bestimmung des Wassergehaltes in Kalk-Natron-Gläsern. Im Bereich der Gasanalytik, für die Datenbanken mit spektroskopischen Daten einer Vielzahl von Substanzen zur Verfügung stehen [25] [56], wird dieses Verfahren ebenfalls erfolgreich praktiziert (s. z.B. [57]). Für diese Untersuchung wurden Lösungen von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff hergestellt und die spektroskopisch ermittelten Konzentrationen mit den Sollwerten verglichen.

Sämtliche Messungen erfolgten am IFS66. Die verwendeten Substanzen Dichlormethan (Merck, Artikel-Nr.: 106048) und Tetrachlorkohlenstoff (Merck, Artikel-Nr. 102209) sind von spektroskopischer Reinheit.

4.1 IUPAC-Standardintensitäten

Im folgenden Abschnitt werden das Verfahren, das zur Bestimmung der von der IUPAC akzeptierten optischen Konstanten angewendet wurde, die Werte für die ausgewählten Banden des Dichlormethans und das Programm IRYTRUE, das für einen Vergleich experimenteller Spektren mit den Standardwerten verwendet werden kann, näher beschrieben.

4.1.1 Verfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten

Wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert treten bei Transmissionsmessungen an Flüssigkeiten neben der reinen Absorption durch die Probe Strahlungsverluste durch Reflexion an den Küvettenfenstern auf. Daneben können auch andere Einflussgrößen zu Basislinienverschiebungen im Spektrum führen. Für die experimentell ermittelte Extinktion gilt also:

$$(4.1) \quad E = E^{\text{Abs}} + E^{\text{Ref}} + E^{\text{sonst}}$$

E^{Abs} ist die durch die Absorption der Probe bedingte Extinktion, E^{Ref} die durch die reinen Reflexionsverluste bedingte Extinktion und E^{sonst} der Anteil an der gemessenen Extinktion E , der durch sonstige Strahlungsverluste verursacht wird.

Der erste Schritt zur Bestimmung der optischen Konstanten war die Bestimmung der linearen Absorptionskoeffizienten K an den Positionen im Spektrum, die als Stützpunkte für eine Basislinienkorrektur dienen [58]. Hierfür wurden Spektren der zu untersuchenden Flüssigkeit bei sehr hohen Schichtdicken gemessen. Unter Vernachlässigung von E^{sonst} wurden die Absorptionskoeffizienten gemäß $K = (E - E^{\text{Ref}}) \cdot d^{-1}$ (vgl. Tab. 2 in Abschnitt 2.3.1) berechnet. Die Berechnung von E^{Ref} an den ausgewählten Positionen erfolgte nach einem exakten Verfahren, dem die Fresnelschen Gleichungen zugrunde liegen [59] [60]. Die so ermittelten K -Werte wurden dann für die Basislinienkorrektur der bei normalen Schichtdicken gemessenen Spektren verwendet, indem die Extinktionen an den Stützpunkten im experimentellen Spektrum auf die nach $E^{\text{Abs}} = K \cdot d + E^{\text{Ref}}$ berechneten Werte verschoben wurden. Für die Verschiebung des dazwischenliegenden spektralen Bereiches wurde eine lineare Interpolation zwischen den Stützpunkten vorgenommen. Aus den basislinienkorrigierten Spektren wurden dann der Absorptionsindex gemäß $k = 2.303 \cdot E^{\text{Abs}} / (4\pi \cdot \tilde{\nu} \cdot d)$ und hieraus der Brechungsindex n mittels Kramers-Kronig-Transformation berechnet und in einem iterativen Prozess optimiert, wobei in jedem Iterationsschritt die Basislinienkorrektur nach Berechnung von E^{Ref} aus den neuen optischen Konstanten wiederholt wurde.

Die aus den Absorptionsindices gemäß $\varepsilon = 4\pi \cdot \tilde{\nu} \cdot k / (2.303 \cdot c_{\text{mol}})$ berechneten Extinktionskoeffizienten werden innerhalb dieser Arbeit als *Standardintensitäten* bezeichnet.

4.1.2 Standardintensitäten ausgewählter Banden des Dichlormethans

Die von der IUPAC akzeptierten optischen Konstanten n , k und ϵ sind in der Monographie [24] als Spektren mit einem Abstand von 0.5 cm^{-1} auf der Wellenzahlskala tabelliert und auf einer beigefügten Diskette als Dateien verfügbar. Daneben sind Standardwerte für Bandenhöhen (Extinktionskoeffizienten ϵ), Bandenflächen (integrale Extinktionskoeffizienten α) und Bandenbreiten bei $\frac{3}{4}$ Höhe in den ϵ -Spektren der ausgewählten Banden angegeben worden.

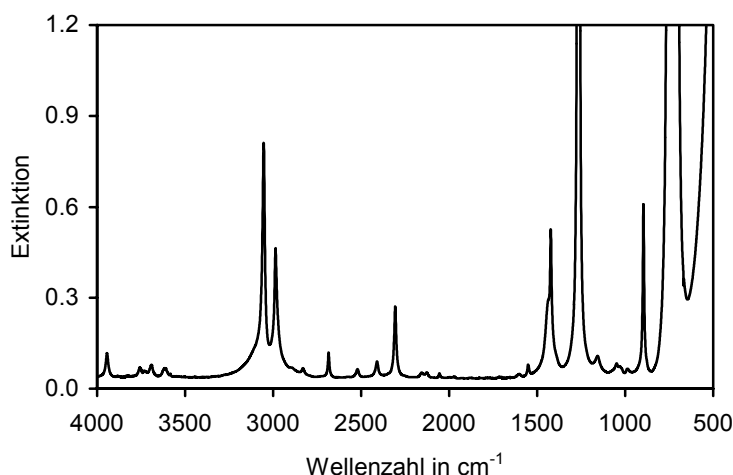


Abb. 23: Übersichtsspektrum von Dichlormethan (NaCl-Küvette, $d = 65.6 \text{ }\mu\text{m}$)

Für die Auswertung der Dichlormethan-Spektren wurden die bei 1265 cm^{-1} liegende $\omega(\text{CH}_2)$ -Bande und die bei 896 cm^{-1} liegende $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande ausgewählt, da bei beiden Banden keine Störungen durch eine Überlagerung mit benachbarten Banden auftreten (s. Abb. 23 und Abb. 43 auf S. 87). Die aus den gemessenen Spektren abgelesenen Größen sind die absolute Extinktion $E_{\tilde{\nu}}$, die basislinienkorrigierte Extinktion $E_{\tilde{\nu}}^b$, die absolute Bandenfläche $A_{\tilde{\nu}}$ und die basislinienkorrigierte Fläche $A_{\tilde{\nu}}^b$. Die Positionen der Stützpunkte im Spektrum für eine lineare Basislinie sind die Grenzen der in Tab. 17 angegebenen Integrationsbereiche.

Die Standardwerte für die Extinktionskoeffizienten und die integralen Extinktionskoeffizienten der ausgewählten Banden sind ebenfalls in Tab. 17 angegeben. Für die Unsicherheit der Extinktionskoeffizienten im Bandenmaximum ist ein Wert von $\pm 2.0 \%$ und für die Unsicherheit der Brechungsindizes ein Wert von $\pm 0.2 \%$ angegeben worden [24]. In Abb. 24 sind die n -und ϵ -Spektren der beiden Banden dargestellt.

Tab. 17: Standardwerte der $\omega(\text{CH}_2)$ -Bande und der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans im ε -Spektrum nach [24]

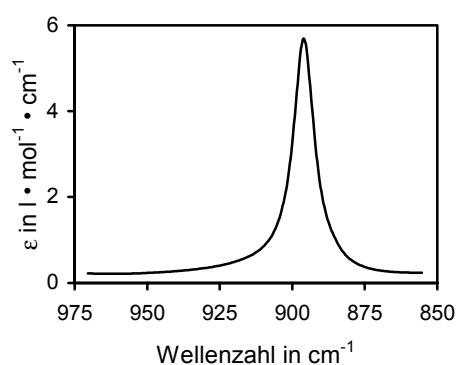
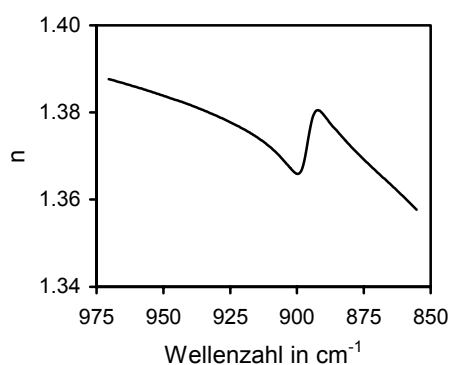
lfd. Nummer nach [24]	L4b7	L4b8
Integrationsbereich in cm^{-1} a)	1360.0 – 1180.0	965.0 – 860.0
Bandenlage in cm^{-1}	1265.0	896.0
$\varepsilon_{\tilde{\nu}}$ in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	108.5	5.699
$\varepsilon_{\tilde{\nu}}^{\text{b}}$ in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ b)	108.1 c)	5.489 c)
$\alpha_{\tilde{\nu}}$ in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	1198 ± 8	95.2 ± 0.7
$\alpha_{\tilde{\nu}}^{\text{b}}$ in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ b)	1126 ± 8	73.1 ± 0.9

a) Positionen der Stützpunkte für eine lineare Basislinie

b) Bandenhöhe bzw. -fläche im ε -Spektrum oberhalb der Basislinie

c) nicht in [24] enthalten; aus den ε -Spektren bestimmte Werte

a)



b)

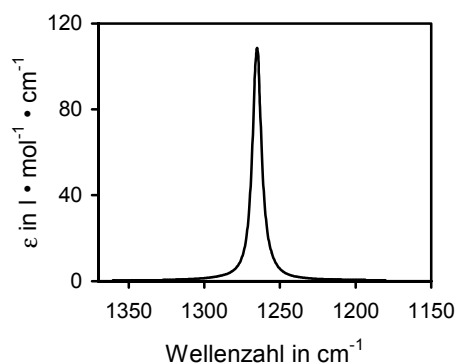
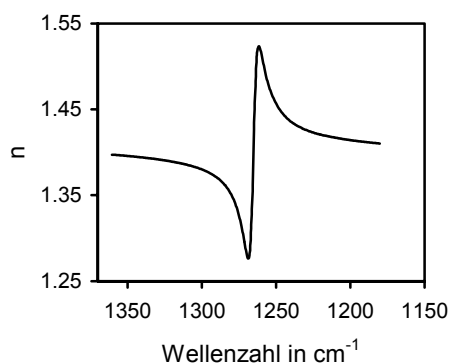


Abb. 24: n- und ε -Spektren der a) $\omega(\text{CH}_2)$ -Bande und b) $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans [24]

4.1.3 Programm IRYTRUE zur Auswertung experimenteller Spektren

Der Monographie [24] ist eine Diskette beigelegt, auf der u.a. das Programm IRYTRUE enthalten ist. Das Programm ist für die Bestimmung der „Zellkonstante“ einer Flüssigkeitsküvette konzipiert, die anstelle der Schichtdicke, die über das Interferenzmuster in dem Spektrum der leeren Küvette bestimmt wurde, bei quantitativen Analysen verwendet werden kann. Um zu verlässlichen Werten zu kommen, ist es allerdings erforderlich, die Spektren mehrerer Flüssigkeiten sowie verschiedene Banden in dem Spektrum einer Flüssigkeit auszuwerten [61].

Die Berechnung der Zellkonstante erfolgt durch Vergleich eines gemessenen Spektrums einer der vier „Standardflüssigkeiten“ mit den entsprechenden Standardintensitäten. Das Spektrum wird basislinienkorrigiert und der aus dem experimentellen Spektrum berechnete integrale Extinktionskoeffizient α_{ν}^b der ausgewählten Bande iterativ an den Standardwert angepasst. Um Unterschiede im Bandenprofil zu verdeutlichen, wird zusätzlich zur Zellkonstante ein „Restfehlerspektrum“ als Differenz des aus den experimentellen Daten bestimmten ϵ -Spektrums und den Standardintensitäten sowie die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung beider Spektren („RMSE-Wert“, $RMSE = „root\ mean\ square\ error“$) berechnet.

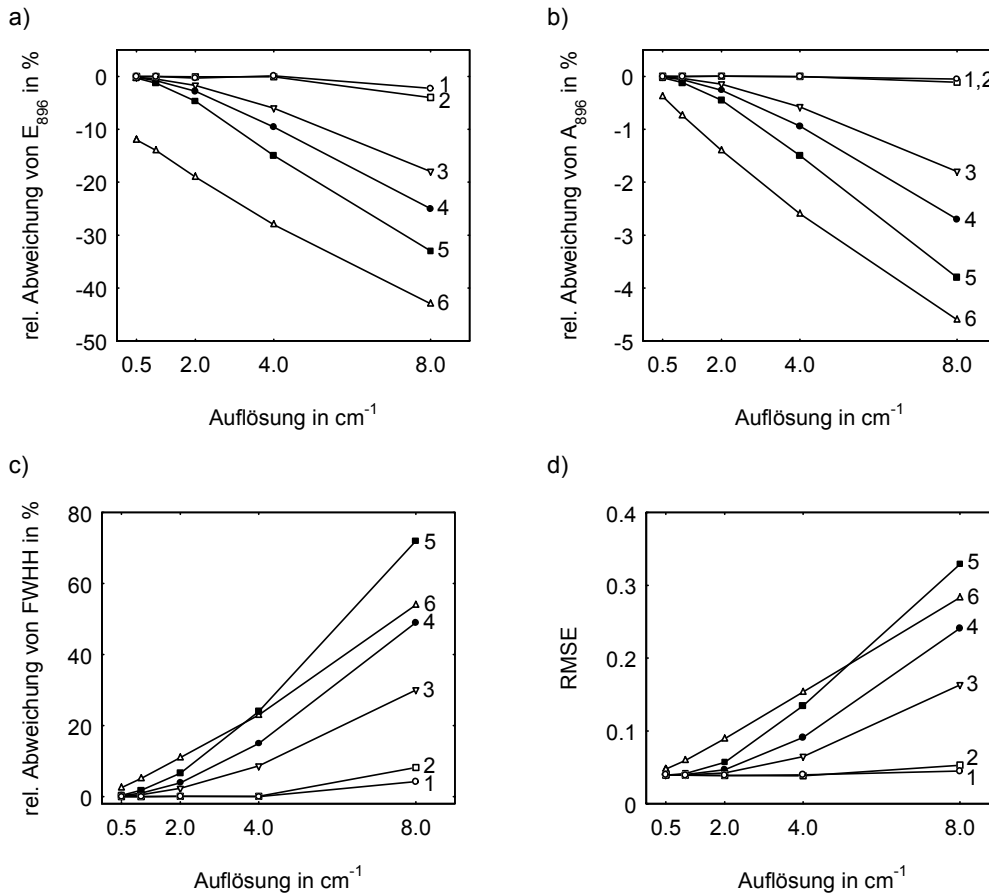
4.2 Einfluss der Fourier-Transformation

Bei der Untersuchung der Ordinatenrichtigkeit FT-IR-spektroskopischer Messungen an Gläsern (Kapitel 3) wurden bereits die systematischen Abweichungen durch die FT diskutiert. Da in den Spektren von Flüssigkeiten sehr viel schmalere Banden auftreten als im OH-Valenzschwingungsbereich von Glasspektren, werden deutlich stärkere Bandenverfälschungen durch die Apodisation verursacht. Um das Ausmaß dieses Effektes quantitativ abschätzen zu können, wurde der Einfluss der Apodisation auf die $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande untersucht. Weiterhin wurden Untersuchungen zum Einfluss der Phasenkorrektur und des Samplingpunktabstandes durchgeführt.

4.2.1 Apodisation und Auflösung

Ausgehend von den mit einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} gemessenen Interferogrammen einer Hintergrund- und einer Probenmessung wurden mit Hilfe der Spektrometersoftware OPUS Extinktionsspektren von Dichlormethan mit unterschiedlicher Auflösung und unter Verwendung verschiedener Apodisationsfunktionen berechnet. Die Dichlormethan-Messung erfolgte in einer NaCl-Küvette mit einer Schichtdicke von $65.6\text{ }\mu\text{m}$. In Abb. 25 sind die relativen Abweichungen der Extinktion E_{896} , der Bandenfläche A_{896} und der Halbwertsbreite (FWHH) von den Werten, die bei einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} und mit

der Rechteckfunktion erhalten wurden, sowie die mit IRYTRUE berechneten RMSE-Werte dargestellt.



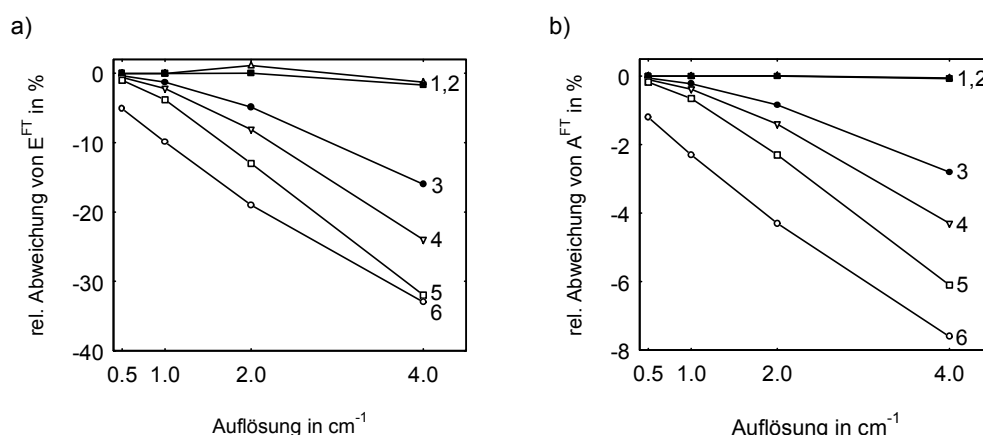
1 = Rechteckfunktion; 2 = Trapezfunktion; 3 = Norton-Beer, schwach;
4 = Happ-Genzel; 5 = Blackman-Harris 3-Term; 6 = Dreieckfunktion

Abb. 25: Relative Abweichung a) der Extinktion E_{896} , b) der Bandenfläche A_{896} und c) der Halbwertsbreite (FWHH) von den bei einer Aufl. von 0.5 cm^{-1} und mit Verwendung der Rechteckfunktion erhaltenen Werte ($E_{896} = 0.6115$, $A_{896} = 13.11 \text{ cm}^{-1}$, $\text{FWHH} = 8.82 \text{ cm}^{-1}$) sowie d) die mit IRYTRUE berechneten RMSE-Werte (Samplingpunktabstand = 0.48 cm^{-1})

Man erkennt zum einen sehr deutlich, dass die systematischen Abweichungen der Extinktion E_{896} vom Bezugspunkt bei allen Apodisationsfunktionen in Richtung niedrigerer Auflösung höher werden. Zum anderen zeigt sich, dass die systematischen Abweichungen der Bandenfläche A_{896} erwartungsgemäß sehr viel geringer sind als die der Extinktion E_{896} , da die Abnahme der Extinktion zum Teil durch die Zunahme der Halbwertsbreite kompensiert wird (vgl. Abschnitt 2.2.1). Bei einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} werden bei Verwendung aller Apodisationsfunktionen (außer der Dreieckfunktion) gleiche RMSE-Werte erhalten. Bis zu einer Auflösung von 4 cm^{-1} ändern sich die Werte für die Trapez- und die Rechteckfunktion kaum, für die übrigen Apodisationsfunktionen steigen sie an. Der Vergleich mit den Standardintensitäten zeigt also, dass am IFS66 die

Trapezfunktion am besten geeignet ist, die Standardwerte zu reproduzieren.

Um quantitative Aussagen zur Richtigkeit machen zu können, wurde eine ähnliche Simulation zum Einfluss der Apodisation wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben durchgeführt. Ausgangspunkt für diese Simulation waren Spektren, die als einziges Signal eine Bande mit Lorentz-Profil enthalten⁹. Die Parameter dieser Bande sind: Extinktion $E^{\text{th}} = 0.3$ bis 1.8 , FWHH = 8.7 cm^{-1} und Lage = 1000 cm^{-1} . In Abb. 26 sind für $E^{\text{th}} = 0.6$ die relativen Abweichungen der nach der FT erhaltenen Extinktion E^{FT} und der Bandenfläche A^{FT} von den theoretischen Werten dargestellt. Die Simulation zeigt, dass bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} (und höher) und Verwendung der Trapezfunktion die systematischen Abweichungen von E^{th} kleiner 0.04% und von A^{th} kleiner 0.0006% sind. Für die Funktionen Happ-Genzel, Blackman-Harris 3-Term und die Dreieckfunktion liegen die systematischen Abweichungen der Extinktion bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} zwischen 5 und 20% , der Fläche zwischen 1 und 5% und der Halbwertsbreite zwischen 6 und 18% . Trotz der störenden Seitenmodulationen werden mit der Rechteckfunktion bessere Werte erhalten.



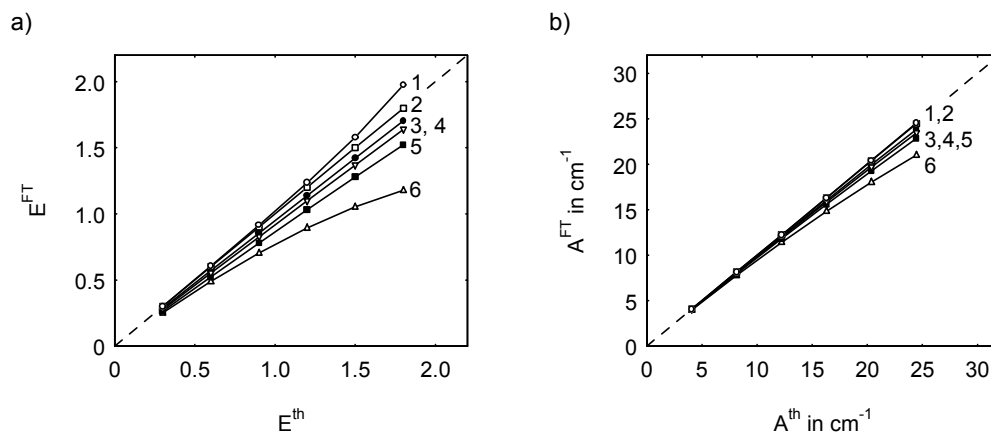
1 = Rechteckfunktion; 2 = Trapezfunktion; 3 = Norton-Beer, schwach;
4 = Happ-Genzel; 5 = Blackman-Harris 3-Term; 6 = Dreieckfunktion

Abb. 26: Relative Abweichung der nach der FT erhaltenen Werte einer Lorentzbande von den theoret. Werten ($E^{\text{th}} = 0.6$, $A^{\text{th}} = 8.15414 \text{ cm}^{-1}$, FWHH = 8.7 cm^{-1}): a) Extinktion E^{FT} und b) Bandenfläche A^{FT} (Samplingpunktabstand = 0.48 cm^{-1})

Die systematischen Abweichungen hängen auch von den Bandenhöhen ab. Für eine Auflösung von 2 cm^{-1} sind in Abb. 27 die nach der FT erhaltenen Extinktionen und Bandenflächen gegen die theoretischen Werte aufgetragen. Man erkennt, dass bei allen Apodisationsfunktionen außer der Trapezfunktion Abweichungen vom linearen Verlauf auftreten. Berechnungen für andere Auflösungen zeigen, dass dieser Effekt umso

⁹ Die Berechnung der Interferogramme ist im Anhang in Abschnitt 7.2 näher beschrieben.

schwächer wird, je höher die Auflösung ist (bzw. umgekehrt).



1 = Rechteckfunktion; 2 = Trapezfunktion; 3 = Norton-Beer, schwach;
 4 = Happ-Genzel; 5 = Blackman-Harris 3-Term; 6 = Dreieckfunktion

Abb. 27: Auftragung der nach der FT erhaltenen Werte einer Lorentzbande ($FWHH = 8.7 \text{ cm}^{-1}$) gegen die theoretischen Werte E^{th} bzw. A^{th} bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} : a) Extinktion E^{FT} und b) Bandenfläche A^{FT} (Samplingpunktabstand = 0.48 cm^{-1})

Für die weiteren Messungen wurden als Messbedingungen eine Auflösung von 2 cm^{-1} und die Verwendung der Trapezfunktion für die Apodisation festgelegt. Die Simulation hat ergeben, dass bei diesen Bedingungen und $E^{th} \leq 1.8$ die systematischen Abweichungen der Extinktion max. 0.1 % und der Bandenfläche max. 0.02 % betragen. Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz durch eine unzureichende Auflösung und ungünstige Wahl der Apodisationsfunktion sind bei Kalibrierungen nicht zu erwarten.

4.2.2 Phasenkorrektur

Um die fotometrische Richtigkeit der FT bezüglich der Phasenkorrektur zu untersuchen, wurden die von der Spektrometersoftware angebotenen Korrekturverfahren mit Hilfe einer Simulation ausgehend von unsymmetrischen Interferogrammen getestet¹⁰. Das theoretisch zu erwartende Spektrum enthält als einziges Signal eine Bande mit Lorentz-Profil. Die Parameter dieser Bande sind: $E^{th} = 1.2$, $FWHH = 8.7 \text{ cm}^{-1}$ und Lage = 1000 cm^{-1} .

Die Simulation hat gezeigt, dass bei der Spektrenberechnung ausgehend von doppelseitigen Interferogrammen das Mertz- und das Forman-Verfahren bei Phasenauflösungen höher als 128 cm^{-1} gleiche Werte wie das Power-Verfahren liefern. Die

¹⁰ Die Berechnung der unsymmetrischen, doppelseitigen Interferogramme für den Hintergrund und die Probe ist im Anhang in Abschnitt 7.3 beschrieben.

systematischen Abweichungen zu den theoretischen Werten liegen unter 0.05 % und damit in der gleichen Größenordnung wie die bei den Untersuchungen zum Einfluss der Apodisation beobachteten systematischen Abweichungen. D.h., dass bei Akquisition doppelseitiger Interferogramme unabhängig von dem ausgewähltem Verfahren zur Phasenkorrektur Phasenfehler im Spektrum vermieden werden können.

Die Ergebnisse der Simulation ausgehend von einseitigen Interferogrammen, die wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben aus den doppelseitigen generiert wurden, sind in Tab. 18 zusammengefasst. Sie zeigen zum einen, dass die systematischen Abweichungen zu den theoretischen Werten umso größer werden, je kürzer der zur Berechnung des Phasenspektrums verwendete, beidseitige Anteil im Interferogramm ist. Zum anderen ist zu erkennen, dass das Forman-Verfahren deutlich schlechtere Ergebnisse als das Mertz-Verfahren liefert. Dies widerspricht dem in der Literatur beschriebenen Verhalten [35] des Forman-Verfahrens, kann aber auf die Art der Implementierung in der Spektrometer-software OPUS-NT zurückgeführt werden¹¹.

Tab. 18: Relative Abweichungen der Extinktion E, der Bandenfläche A und der Halbwertsbreite einer Lorentzbande von den theoret. Werten ($E^{\text{th}} = 1.2$, $A^{\text{th}} = 16.3083 \text{ cm}^{-1}$, $\text{FWHH} = 8.7 \text{ cm}^{-1}$) in Abhängigkeit der Interferogrammlänge (Auflösung = 2 cm^{-1})

Anzahl Datenpunkte im Interferogramm	28436 ^{a)}	15994 ^{b)}	15106 ^{b)}	14662 ^{b)}	14440 ^{b)}
Phasenauflösung in cm^{-1}	128	16	32	64	128
Phasenkorrektur nach Mertz					
ΔE_{rel} in %	-0.05	-1.0	-2.1	-3.0	-3.5
ΔA_{rel} in %	0.0006	-0.39	-0.9	-1.4	-1.6
$\Delta \text{FWHH}_{\text{rel}}$ in %	0.034	0.57	1.0	1.4	1.7
Phasenkorrektur nach Forman					
ΔE_{rel} in %	-0.05	-6.7	-20	-23	-19
ΔA_{rel} in %	-0.0006	-1.4	-6.4	-9.5	-8.2
$\Delta \text{FWHH}_{\text{rel}}$ in %	0.034	8.3	17	14	10

^{a)} doppelseitige Interferogramme, ^{b)} einseitige Interferogramme

In Tab. 19 sind die Ergebnisse zusammengefasst, die ausgehend von experimentell gemessenen, doppelseitigen Interferogrammen einer Hintergrund- und einer Dichlormethan-Messung und Anwendung der Mertz-Phasenkorrektur erhalten wurden. Bei einseitigen Interferogrammen und einer Phasenauflösung von 16 cm^{-1} sind die

¹¹ Die Effektivität des Forman-Verfahrens kann deutlich verbessert werden, wenn die Korrektur als iterativer Prozess erfolgt. In der Spektrometersoftware OPUS-NT wird nur der erste Iterationsschritt berechnet.

systematischen Abweichungen der Extinktion und der Bandenfläche der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande kleiner 0.03 % und damit um mehr als eine Größenordnung niedriger als in der Simulation ermittelt.

Eine Beurteilung der Richtigkeit der Phasenkorrektur allein aufgrund der mit IRYTRUE ermittelten RMSE-Werte ist nicht möglich: Der niedrigste Wert wurde bei dem Spektrum erhalten, für das die höchsten systematischen Abweichungen von den richtigen Werten beobachtet wurden. Eine Ursache hierfür kann sein, dass sich Phasenfehler und Abweichungen zu den Standardintensitäten, die durch andere Einflüsse bedingt sind, zum Teil kompensieren.

Tab. 19: Relative Abweichungen der Extinktion E_{896} , der Bandenfläche A_{896} und der Halbwertsbreite von den nach dem Power-Verfahren berechneten Werten ($E_{896} = 0.6028$, $A_{896} = 11.73 \text{ cm}^{-1}$, FWHH = 8.74 cm^{-1}) und die RMSE-Werte bei Anwendung der Mertz-Phasenkorrektur in Abhängigkeit der Interferogrammlänge (Auflösung = 2 cm^{-1})

Anzahl Datenpunkte im Interferogramm	28436 ^{a)}	15994 ^{b)}	15106 ^{b)}	14662 ^{b)}	14440 ^{b)}
Phasenauflösung in cm^{-1}	128	16	32	64	128
$\Delta E_{896, \text{rel}}$ in %	0.0002	0.019	-0.074	-0.76	-0.76
$\Delta A_{896, \text{rel}}$ in %	0	0.027	0.079	-0.52	-0.52
$\Delta \text{FWHH}_{\text{rel}}$ in %	0	0.11	0.16	0.29	0.69
RMSE	0.0392	0.0395	0.0392	0.0391	0.0346

^{a)} doppelseitige Interferogramme, ^{b)} einseitige Interferogramme

Zusammenfassend können folgende Schlussfolgerungen formuliert werden:

1. Die Untersuchung ausgehend von berechneten Interferogrammen zeigt, dass Phasenfehler durch die Akquisition doppelseitiger Interferogramme vermieden werden können, unabhängig davon, welches Verfahren zur Phasenkorrektur angewendet wird. Bei einseitigen Interferogrammen liefert das Forman-Verfahren schlechtere Ergebnisse als das Mertz-Verfahren.
2. Die Untersuchung ausgehend von experimentellen Interferogrammen zeigt, dass bei einseitigen Interferogrammen und Anwendung der Mertz-Phasenkorrektur geringe systematische Abweichungen der Extinktion E_{896} , der Bandenfläche A_{896} und der Halbwertsbreite von den richtigen Werten auftreten, die bei Phasenauflösungen höher als 128 cm^{-1} unter 1 % liegen.

4.2.3 Samplingpunktabstand

In den Spektren von Gasen und Flüssigkeiten treten sehr schmale Banden auf, die ein kantiges Aussehen annehmen können, wenn ein zu großer Abstand der Datenpunkte auf der Wellenzahlskala vorliegt, der durch die eingestellte Auflösung bei der Messung vorgegeben ist. Dieser Effekt kann durch Interpolation der Spektren behoben werden. Ein

sehr einfaches Verfahren zur Spektreninterpolation ist das Zerofilling (Abschnitt 2.2.3). In Abb. 28 ist der Einfluss des Zerofillings auf das Bandenprofil der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans dargestellt. Für die Demonstration dieses Effektes wurde eine Auflösung von 4 cm^{-1} gewählt.

Die stärkste Verfälschung des Bandenprofils entsteht dadurch, dass kein gemessener Datenpunkt an der Position im Spektrum liegt, wo das tatsächliche Bandenmaximum erwartet wird. Durch Erhöhen des Zerofilling-Faktors (ZFF) werden zusätzliche Punkte erzeugt, die immer näher an diese Lage heranrücken. Gleichzeitig findet eine Glättung des gesamten Bandenprofils statt.

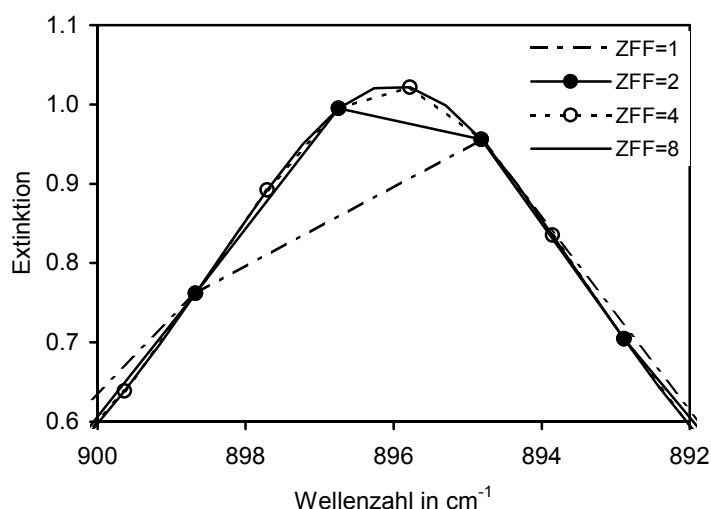


Abb. 28: Einfluss des Zerofillings auf die $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} (NaCl-Küvette, $d = 65.6 \text{ }\mu\text{m}$)

Mit Hilfe berechneter Interferogramme wurde untersucht, wie sich das Zerofilling bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} , die für die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans als optimale Auflösung festgelegt wurde (s. Abschnitt 4.2.1), auf die Bandenhöhe, die Bandenfläche und die Halbwertsbreite einer Lorentzbande mit $E^{\text{th}} = 1.2$ und $\text{FWHH} = 8.7 \text{ cm}^{-1}$ auswirkt. Ohne Zerofilling ($\text{ZFF} = 1$) wird die bei der Messung eingestellte Auflösung im Spektrum nicht erreicht, daher ist bei $\text{ZFF} = 1$ eine Verfälschung des Bandenprofils zu erwarten, die durch Zerofilling mit $\text{ZFF} = 2$ behoben werden kann (s. Abschnitt 2.2.3). Dies wird durch die in Tab. 20 zusammengefassten Ergebnisse dieser Simulation auch bestätigt. Die sehr geringen Abweichungen der Bandenhöhe und Bandenfläche von den theoretischen Werten liegen bei $\text{ZFF} = 2$ in der gleichen Größenordnung, die auch bei der Untersuchung zum Einfluss der Apodisation für die Trapezfunktion gefunden wurde, und sind vernachlässigbar gering. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die Spektreninterpolation durch Zerofilling mit $\text{ZFF} > 2$ keine (bzw. eine vernachlässigbar geringe) Verfälschung des Bandenprofils bewirkt. Die

Unterschiede der Halbwertsbreiten bei ZFF = 2 und ZFF = 4 können auf einen reinen Softwareeffekt zurückgeführt werden: Für die Bestimmung von Bandenlagen und Halbwertsbreiten wird eine 5-Punkt-Interpolation um das Bandenmaximum durchgeführt. Die Interpolation erfolgt bei unterschiedlichem ZFF an verschiedenen Punkten im Spektrum und führt daher zu unterschiedlichen Ergebnissen.

Tab. 20: Relative Abweichungen der Extinktion, der Bandenfläche und der Halbwertsbreite einer Lorentzbande von den theoret. Werten ($E^{\text{th}} = 1.2$, $A^{\text{th}} = 16.3083 \text{ cm}^{-1}$, $\text{FWHH} = 8.7 \text{ cm}^{-1}$) in Abhängigkeit des Zerofilling-Faktors bei einer Auflösung von 2 cm^{-1}

ZFF =	1	2	4	8	16	32	64
Punktabstand in cm^{-1}	1.92484	0.96424	0.48212	0.24106	0.12053	0.06027	0.03013
ΔE_{rel} in %	-3.9	-0.052	-0.052	-0.052	-0.020	-0.018	-0.014
ΔA_{rel} in %	-0.001	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002
$\Delta \text{FWHH}_{\text{rel}}$ in %	2.2	0.60	0.092	0.046	0.011	0.011	0.011

Die Standardintensitäten liegen mit einem Samplingpunktabstand von 0.5 cm^{-1} vor. Das Programm IRYTRUE führt daher immer eine Interpolation eingelesener Spektren auf diesen Samplingpunktabstand durch. Um Bandenverfälschungen durch das in IRYTRUE implementierte Verfahren zu vermeiden, wird empfohlen, bei der Messung einen ZFF so zu wählen, dass der Abstand der Datenpunkte in den experimentellen Daten maximal 0.48 cm^{-1} beträgt [24]. Bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} ist also ZFF = 4 einzustellen.

4.3 Störungen durch die Probe

Im Falle von Flüssigkeitsküvetten liegt ein System mit vier Grenzflächen vor. Dies sind die beiden Außen- und Innenseiten der Flüssigkeitsküvette mit den Strahlungsübergängen Fenster-Luft und Fenster-Probe. Durch Reflexionen an diesen Flächen werden Basislinienverschiebungen und spektrale Interferenzen verursacht. Neben den Reflexionen können auch Veränderungen des Strahlenganges durch die Küvette zu Störungen in den Spektren führen. Weitere Einflussgrößen, die zur Unsicherheit der Extinktionskoeffizienten und integralen Extinktionskoeffizienten beitragen, sind die Schichtdicke der verwendeten Küvette und die Temperatur der Probe bei der Messung im Spektrometer.

4.3.1 Reflexionen an den Probenoberflächen und Veränderungen des Strahlenganges durch die Probe

Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben setzt sich die experimentell bestimmte Extinktion aus den Strahlungsverlusten zusammen, die durch die Absorption der Probe (E^{Abs}), durch die Reflexion an den Grenzflächen der Flüssigkeitsküvette (E^{Ref}) und durch sonstige Effekte

(E^{sonst}) verursacht werden. Für die Bestimmung von Extinktionskoeffizienten muss daher eine Basislinienkorrektur durchgeführt werden mit Ziel, den allein auf die Absorption zurückgehenden Anteil zu erhalten.

Eine exakte Berechnung von E^{Ref} nach den Fresnelschen Gleichungen ist möglich, aber mit hohem Aufwand verbunden [59] [60]. Da sich die Brechungsindizes organischer Flüssigkeiten und der üblichen Fenstermaterialien wie z.B. NaCl und KBr (s. Abb. 29) nur geringfügig unterscheiden, sind die Reflexionsverluste an den Innenseiten sehr viel geringer als die an den Außenseiten. Die Berechnung von E^{Ref} kann daher durch Vernachlässigung der durch Reflexion an den Innenseiten bedingten Strahlungsverluste deutlich vereinfacht werden, sofern die Differenz der Brechungsindizes von Probe und Fenstermaterial den Wert 0.15 nicht übersteigt [13]. Mit dieser Vereinfachung entsprechen die Reflexionsverluste der gefüllten Küvette denen eines einfachen Fensters und können nach folgender Gleichung berechnet werden (vgl. Abschnitt 2.3.2):

$$(4.2) \quad E^{\text{Ref}} = -\log\left(\frac{2 \cdot n}{n^2 + 1}\right)$$

Die Brechungsindizes der gängigen Fenstermaterialien im MIR-Bereich sind in der Fachliteratur publiziert worden [62] [63]. Um die Extinktion an den benötigten Positionen auf der Abzisse berechnen zu können, wurde an die Daten die Funktion

$$(4.3) \quad n = n_0 - \frac{a}{(\tilde{\nu} - b)^c}$$

angepasst. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tab. 21 zusammengefasst und die entsprechenden Spektren in Abb. 29 dargestellt.

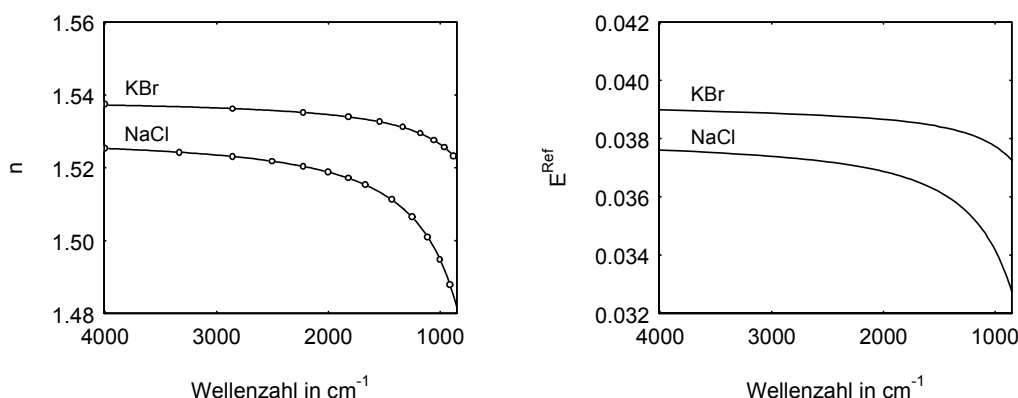


Abb. 29: n-Spektren (Punkte: Daten gemäß [62] bzw. [63], aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jeder fünfte Punkt im ausgewählten Spektralbereich eingezeichnet; durchgezogene Linie: angepasste Funktionen) und nach Gl. (4.2) berechnete Extinktionsspektren von NaCl und KBr

Reflexionen zwischen der Probe und optischen Bauteilen im Spektrometer können zu systematischen Abweichungen der Extinktion in Richtung niedrigerer Werte führen (vgl. Abschnitt 3.2.2). Diese Störungen können untersucht werden, indem die bei senkrechtem und schrägem Einfall der IR-Strahlung auf die Probe gemessenen Spektren verglichen

werden [15] [36]. In Abb. 30 sind die bei einer „0°-Anordnung“ (senkrechter Einfall der Strahlung) und einer „10°-Anordnung“ (Probe um 10° verdreht) gemessenen Spektren eines NaCl-Fensters und das Differenzspektrum dargestellt. Das Differenzspektrum setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: Reflexionen zwischen dem NaCl-Fenster und dem aus KBr bestehenden Detektorfenster, an denen jeweils ~ 8 % der auftreffenden Strahlung reflektiert werden, führen bei senkrechten Einfall der IR-Strahlung auf die Probe zu einer nahezu wellenzahl-unabhängigen, systematischen Verschiebung der Basislinie. Mehrfach modulierte Strahlungsanteile, die durch Reflexion zwischen der Probe und dem Interferometer verursacht werden, führen zusätzlich zu einer wellenzahl-abhängigen, systematischen Abweichung der Extinktion. Untersuchungen dieser im englischen als „*interreflections*“ bezeichneten Effekte mit Hilfe eines Si-Fensters, bei dem diese Art der Störungen wegen dem hohen Reflexionsgrad von Silicium sehr deutlich ausgeprägt sind, sind in [15] ausführlich beschrieben.

Tab. 21: Durch Anpassung an die publizierten Daten erhaltene Parameter für Gl. (4.3)

	Quelle:	angepasster Bereich:	n_0	a in cm^{-1}	b in cm^{-1}	c
NaCl	[62]	5050 - 800 cm^{-1}	1.52842	669.146	238.929	1.49198
KBr	[63]	4050 - 750 cm^{-1}	1.53903	23.4919	317.531	1.15470

Die Differenz der bei der 0°- und 10°-Anordnung gemessenen Spektren des NaCl-Fensters beträgt in dem Spektralbereich von 1300 bis 800 cm^{-1} , in dem die $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans liegt, ca. 0.007 (Abb. 30). Dieser Wert ist deutlich höher als die nach den Fresnelschen Gleichungen berechnete Differenz von maximal 0.0015¹², die allein aufgrund der Winkelabhängigkeit des Reflexionsgrades zu erwarten ist. Der Vergleich mit den aus den Brechungsindices berechneten Extinktionen E^{Ref} im Bereich von 4000 bis 800 cm^{-1} zeigt, dass die bei der 10°-Anordnung gemessenen Spektren sehr viel besser mit den theoretisch zu erwartenden Werten übereinstimmen. Die Abweichung der berechneten Punkte vom experimentellen Spektrum unterhalb 900 cm^{-1} ist auf eine einsetzende Absorption des NaCl-Fensters zurückzuführen, die in Gleichung (4.2) nicht berücksichtigt wird.

Ähnliche Untersuchungen mit gefüllten Flüssigkeitsküvetten sind wegen der Dicke der Küvettenfenster, die bei den verwendeten Küvetten ca. 8 mm pro Fenster beträgt, nicht unproblematisch. Bei insgesamt 16 mm Schichtdicke liegt die Defokussierung des IR-Strahls in Richtung Detektor durch NaCl- und KBr-Küvetten zwischen 5 und 6 mm. Reicht

¹² Der angegebene Wert gilt für vollständig polarisierte IR-Strahlung. Der tatsächliche Wert wird niedriger sein, da keine vollständige Polarisierung zu erwarten ist. Für unpolarisierte Strahlung ist die Differenz $< 10^{-4}$.

die Grösse des Detektorelementes nicht aus, um die vergrößerte Abbildung des IR-Strahls zu erfassen, treten Energieverluste auf, die zu einer Verschiebung des gesamten Spektrums in Richtung höherer Extinktionen führen (vgl. Abschnitt 3.2.1). Wird die Küvette gegenüber der vertikalen Anordnung bezüglich der optischen Achse verdreht, so kommt es zusätzlich zu einem Parallelversatz des IR-Strahls. Bei einer Drehung um 5° beträgt die Verschiebung ca. 0.5 mm und steigt bei einer Drehung um 10° auf etwa 1 mm an. Gleichzeitig nimmt bei einer Drehung um 10° die durchstrahlte Schichtdicke für den zentralen Strahl um 1.6 % zu. D.h., Basislinienverschiebungen und Änderungen der Extinktion bei schräger Probenanordnung können nicht eindeutig dem Einfluss von Reflexionen zwischen Probe und optischen Komponenten zugeordnet werden.

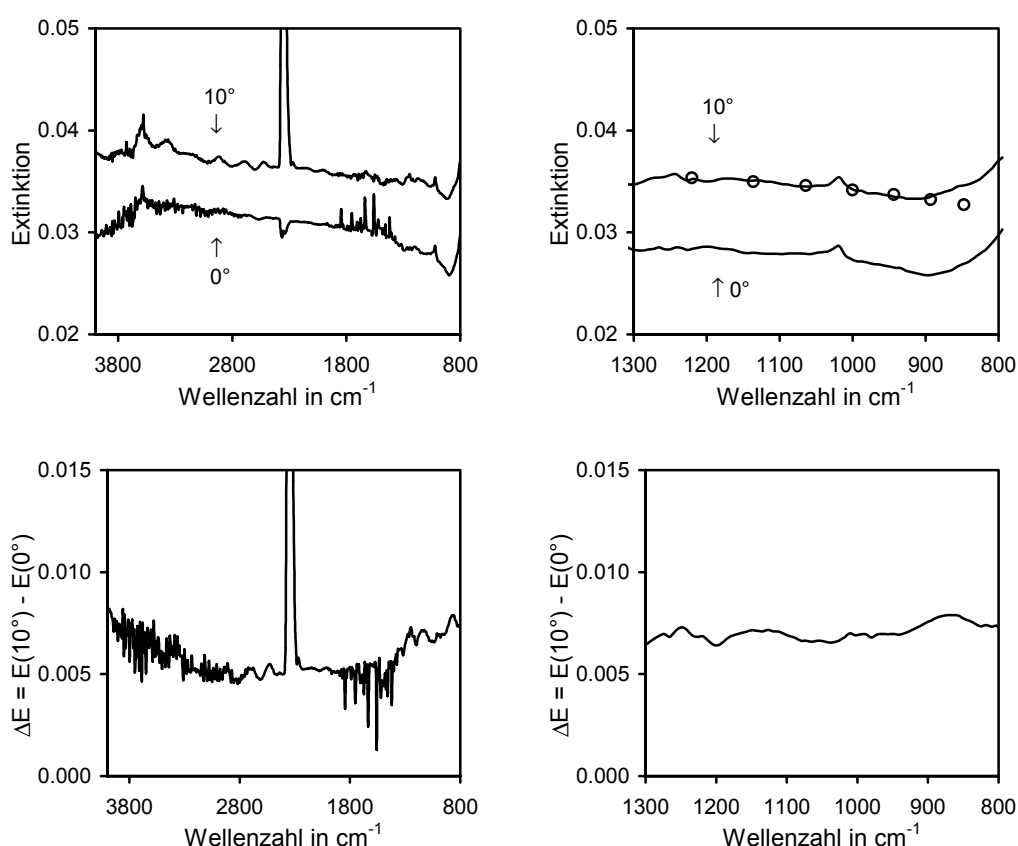


Abb. 30: Bei 0° - und 10° -Anordnung gemessene Extinktionsspektren eines NaCl-Fensters (Punkte: Daten gemäß [62]) und das Differenzspektrum $\Delta E = E(10^\circ) - E(0^\circ)$ (links: Bereich von 4000 bis 800 cm^{-1} , rechts: Ausschnitt von 1300 bis 800 cm^{-1})

Die Differenzen $\Delta E = E(X^\circ) - E(0^\circ)$ in den Dichlormethan-Spektren im Bereich der Basislinie bei ungefähr 970 cm^{-1} betragen ca. 0.015 für die 5° -Anordnung und 0.025 für die 10° -Anordnung. Diese Werte sind deutlich höher als die Differenzen, die bei den Messungen des NaCl-Fensters beobachtet wurden. Auch die deutliche Verschiebung der Spektren zwischen der 5° - und 10° -Anordnung deuten auf Störungen durch die Defokussierung und den Parallelversatz hin. Da die Reflexionsverluste beim Übergang

der IR-Strahlung vom Küvettenfenster in die Probenschicht (bzw. umgekehrt) sehr viel geringer sind als die Reflexionsverluste an den Außenseiten der Küvette, ist eine Untersuchung der Reflexionen zwischen Probe und optischen Komponenten mit Hilfe eines Fensters ausreichend. Wegen der guten Übereinstimmung der bei der 10°-Anordnung gemessenen Spektren des NaCl-Fensters mit den theoretisch zu erwartenden Werten und auch mit den bei einer 5°-Anordnung gemessenen Spektren scheinen bei diesen Untersuchungen am IFS66 Störungen durch die Defokussierung und durch den Parallelversatz der Strahlung vernachlässigbar gering zu sein. Für einen eindeutigen Nachweis dieser Annahme wären weitere Untersuchungen erforderlich.

Für die Abschätzung der Unsicherheit durch die Reflexionen zwischen den Küvettenfenstern und optischen Bauteilen im Spektrometer bei den Dichlormethan-Messungen wird anhand der Untersuchungen mit Hilfe des NaCl-Fensters eine konstante systematische Abweichung des Spektrums im Bereich der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande um 0.006 angenommen. Dies bewirkt im gesamten Integrationsbereich eine Änderung der Bandenfläche A_{896} um $(965 \text{ cm}^{-1} - 860 \text{ cm}^{-1}) \cdot 0.006 = 0.63 \text{ cm}^{-1}$. Da mit einer konstanten Verschiebung des Spektrums keine Änderung des Bandenprofils verbunden ist, sind Änderungen der basislinienkorrigierten Größen E_{896}^b und A_{896}^b durch die Reflexionen zwischen Probe und optischen Bauteilen nicht zu erwarten. Eine Abschätzung der Unsicherheit durch die Defokussierung der IR-Strahlung ist in Abschnitt 4.4.1 gegeben.

4.3.2 Spektrale Interferenzen

Mehrfachreflexionen zwischen planparallel angeordneten Grenzflächen können zu spektralen Interferenzen führen. Bei Küvettenfenstern mit 8 mm Dicke und Brechungsindices ≥ 1.5 treten die Interferenzen erst bei Auflösungen höher als 0.5 cm^{-1} auf (vgl. Abschnitt 3.2.3). Da Spektren von Flüssigkeiten üblicherweise mit einer Auflösung von 1 oder 2 cm^{-1} gemessen werden, werden diese Interferenzen im Spektrum nicht beobachtet. Anders ist die Situation bei den spektralen Interferenzen, die durch die Mehrfachreflexionen innerhalb der Probenschicht verursacht werden. Wegen der geringen Schichtdicken sind die Abstände des Echopeaks zum Maximum im Interferogramm zu niedrig, um die Interferenzen durch Verringern der Auflösung unterdrücken zu können. Bei einer Schichtdicke von $60 \mu\text{m}$ und einem mittleren Brechungsindex von etwa 1.4 wäre gemäß Gleichung (3.5) eine Auflösung von 64 cm^{-1} und niedriger erforderlich. Spektrale Interferenzen müssen also bei der Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von Flüssigkeiten berücksichtigt werden.

Wegen des geringeren Unterschiedes der Brechungsindices zwischen Probe und Fenstermaterial sind die Amplituden im Interferenzmuster sehr viel geringer als in den Spektren der leeren Küvette. Weiterhin sind die Interferenzen im allgemeinen von den zahlreichen Banden in den Spektren organischer Flüssigkeiten überlagert, so dass diese

nicht immer erkannt werden können. Im Differenzspektrum der bei einer 0°- und 10°-Anordnung gemessenen Dichlormethan-Spektren sind die Interferenzen dagegen deutlich zu erkennen (Abb. 31), da bei schräger Probenanordnung der mehrfach reflektierte Anteil der IR-Strahlung nicht zum Detektor gelangt und folglich die Interferenzen bei der 10°-Anordnung im Spektrum nicht auftreten. Der Einfluss auf das Bandenprofil der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande wird durch Vergleich mit den Standardintensitäten deutlich. In den Restfehlerspektren ist zu erkennen, dass die bei der 10°-Anordnung gemessenen Spektren im Bereich von etwa 950 bis 910 cm^{-1} eine geringere Abweichung zu den Standardintensitäten aufweisen (Abb. 32).

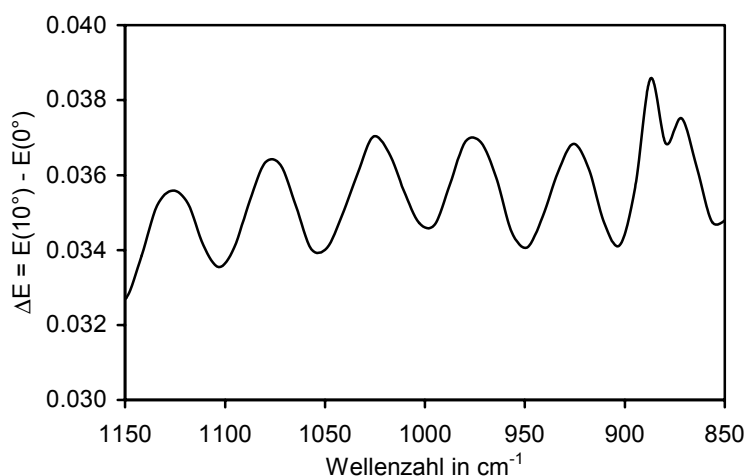


Abb. 31: Differenzspektrum $\Delta E = E(10^\circ) - E(0^\circ)$ von Dichlormethan bei 10°- und 0°-Anordnung (NaCl-Küvette, $d = 65.6 \mu\text{m}$) im Bereich von 1150 bis 850 cm^{-1}

Da die optischen Konstanten von Dichlormethan und der verwendeten Fenstermaterialien bekannt sind, können anstelle experimenteller Untersuchungen Modellrechnungen mit Hilfe der Airy-Gleichung (Gleichung (2.15) in Abschnitt 2.3.2) für eine quantitative Abschätzung des Einflusses der spektralen Interferenzen durchgeführt werden. Die Brechungsindices von Dichlormethan wurden [24] entnommen und die Brechungsindices der Fenstermaterialien mit den in Tab. 21 angegebenen Gleichungen berechnet. Für diese Berechnungen wurde ein Programm in der Programmiersprache FORTAN77 erstellt.

In Abb. 33 sind die Differenzspektren $\Delta E = E^{\text{Airy}} - E^{\text{Abs}}$ dargestellt, die für Dichlormethan in NaCl-Küvetten der Schichtdicke 65.3 μm , 65.6 μm und 66.0 μm berechnet wurden. E^{Airy} ist die nach der Airy-Gleichung berechnete Extinktion und E^{Abs} die nach dem Lambert-Beerschen Gesetz theoretisch zu erwartende Extinktion. Die maximalen Amplituden in den Flanken einer Bande sind unabhängig von der Schichtdicke und betragen etwa 0.002. Da die Lage der Maxima bzw. Minima von der Schichtdicke abhängt, sind die Differenzen im Bereich des Bandenmaximum bei 896 cm^{-1} nicht konstant, die Werte

liegen zwischen 0.0011 und 0.0014. In Tab. 22 sind die Differenzen der Extinktionen und der Bandenflächen zusammengefasst, die für NaCl- und KBr-Küvetten berechnet wurden.

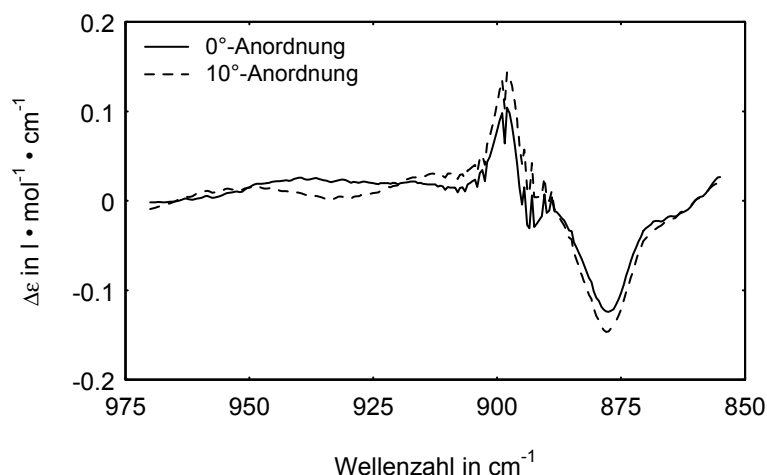


Abb. 32: Mit IRYTRUE berechnete Restfehlerspektren bei 0° - und 10° -Anordnung für die $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans

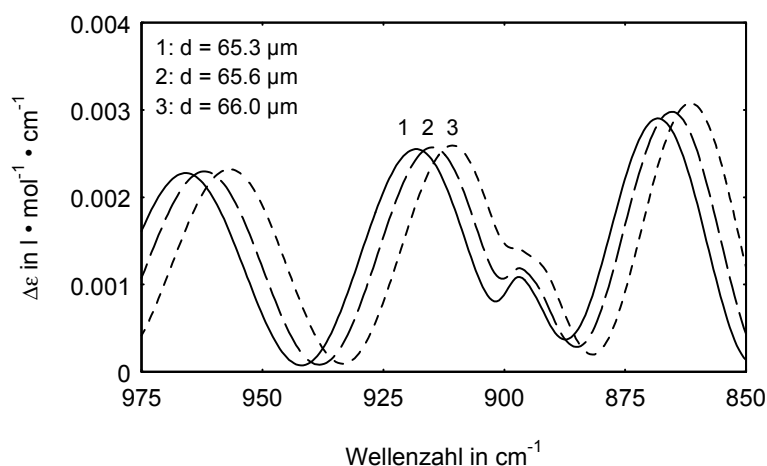


Abb. 33: Mit Hilfe der Airy-Gleichung berechnete Differenzspektren $\Delta E = E^{\text{Airy}} - E^{\text{Abs}}$ für Dichlormethan in NaCl-Küvetten im Bereich von 975 bis 850 cm^{-1}

Die relativen Abweichungen liegen bei NaCl als Fenstermaterial für die Extinktionen bei etwa 0.2 % und zwischen 1.0 und 1.5 % für die Bandenflächen. Wegen des größeren Unterschiedes der Brechungsindizes zwischen Probe und Fenstermaterial sind die systematischen Abweichungen bei KBr-Küvetten etwas höher (0.3 bis 0.4 % für die Extinktionen und 1.6 bis 2.7 % für die Bandenflächen). Als Unsicherheit durch die spektralen Interferenzen bei den Dichlormethan-Messungen in einer NaCl-Küvette mit $d = 65.6 \mu\text{m}$ werden die entsprechenden, in Tab. 22 angegebenen systematischen Abweichungen von den theoretischen Werten angenommen.

Tab. 22: Mit Hilfe der Airy-Gleichung berechnete, systematische Abweichung der Extinktionen E_{896} und E_{896}^b sowie der Bandenflächen A_{896} und A_{896}^b von den theoretischen Werten infolge spektraler Interferenzen

	theoretische Werte			systematische Abweichungen ΔE bzw. ΔA					
	#			NaCl-Küvette			KBr-Küvette		
$d^{a)}$	65.3	65.6	66.0	65.3	65.6	66.0	65.3	65.6	66.0
E_{896}	0.5770	0.5796	0.5832	0.0011	0.0012	0.0014	0.0018	0.0020	0.0024
E_{896}^b	0.5533	0.5559	0.5593	-0.0010	-0.0012	-0.0012	-0.0016	-0.0021	-0.0021
$A_{896}^{b)}$	9.714	9.758	9.818	0.150	0.153	0.154	0.255	0.261	0.262
$A_{896}^{b)}$	7.276	7.310	7.354	-0.070	-0.096	-0.099	-0.118	-0.163	-0.169

a) in μm , b) in cm^{-1}

Aufgrund der Divergenz der auf die Probe fokussierten IR-Strahlung und einer eventuell keilförmigen Anordnung der Küvettenfenster sind in den experimentellen Spektren die Amplituden des Interferenzmusters und dadurch die systematischen Abweichungen von E_{896} und A_{896} geringer als die berechneten Werte. Die Modellrechnungen liefern also eine Maximalabschätzung [14].

4.3.3 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicke einer Flüssigkeitsküvette wird üblicherweise über den Abstand der Maxima und Minima der spektralen Interferenzen in den Spektren der leeren Küvette bestimmt (vgl. Abschnitt 2.3.2). Bei planparalleler Anordnung der Küvettenfenster können mit Hilfe dieses Verfahrens richtige Werte erhalten werden. Liegt eine keilförmige Anordnung der Küvettenfenster (Abb. 34) vor, so treten Störungen des Interferenzmusters auf [27] [59]. Die Keilförmigkeit führt (ebenso wie die Divergenz des IR-Strahls) zu einer Abnahme der Amplituden der spektralen Interferenzen. Daneben nimmt der Abstand der Extremwerte im Spektrum zu, d.h. die über den Abstand der Maxima und Minima berechneten mittleren Schichtdicken sind bei keilförmigen Küvetten zu hoch.

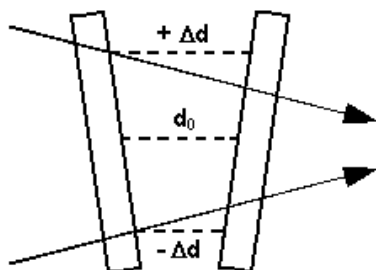


Abb. 34: Keilförmigkeit einer Flüssigkeitsküvette (d_0 = mittlere Schichtdicke, Δd = maximale Abweichung von der mittleren Schichtdicke)

Der Einfluss der Keilförmigkeit bei Übergang einer planparallelen Anordnung der Küvettenfenster mit einer Schichtdicke d_0 auf eine keilförmige Anordnung mit einer maximalen Abweichung Δd von der mittleren Schichtdicke d_0 kann nach folgender Gleichung abgeschätzt werden [27]:

$$(4.4) \quad \Delta E = \frac{\ln 10}{24} \cdot E^2 \cdot \left(\frac{\Delta d}{d_0} \right)^2$$

ΔE ist die systematische Abweichung der Extinktion von dem bei planparalleler Anordnung erhaltenem Wert E . In Tab. 23 sind die Ergebnisse für eine Küvette mit $d_0 = 66 \mu\text{m}$ zusammengefasst.

Tab. 23: Systematische Abweichung der Extinktion infolge der Keilförmigkeit der Küvette von dem bei planparalleler Anordnung der Küvettenfenster zu erwartendem Wert bei unterschiedlichen maximalen Abweichungen Δd von der mittleren Schichtdicke $d_0 = 66 \mu\text{m}$ und verschiedenen Extinktionswerten E gemäß Gl. (4.4)

Δd in μm	$\Delta d / d_0$	$E = 0.2$	$E = 0.4$	$E = 0.6$	$E = 0.8$	$E = 1.0$	$E = 1.2$
5	0.08	0.00002	0.00009	0.00020	0.00035	0.0006	0.0008
6	0.09	0.00003	0.00013	0.00029	0.00051	0.0008	0.0011
7	0.11	0.00004	0.00017	0.00039	0.00069	0.0011	0.0016
8	0.12	0.00006	0.00023	0.00051	0.00090	0.0014	0.0020
9	0.14	0.00007	0.00029	0.00064	0.0011	0.0018	0.0026
10	0.15	0.00009	0.00035	0.00079	0.0014	0.0022	0.0032

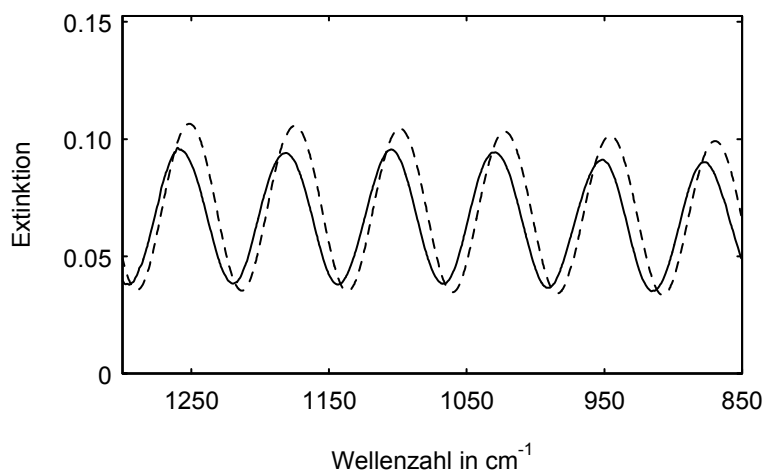


Abb. 35: Spektrum einer leeren NaCl-Küvette (durchgezogene Linie: gemessenes Spektrum, gestrichelte Linie: für $d = 65.6 \mu\text{m}$ berechnetes Spektrum) im Bereich von 1300 bis 850 cm^{-1}

In Abb. 35 ist das Spektrum der für die Untersuchung der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande verwendeten NaCl-Küvette dargestellt. Die aus mehreren Spektren der leeren Küvette ermittelte Schichtdicke ist $65.6 \mu\text{m}$. Als Standardabweichung wurde ein Wert von $0.15 \mu\text{m}$ erhalten. Gemäß $\Delta E = \varepsilon \cdot c_{\text{mol}} \cdot \Delta d$ ergibt sich hieraus eine absolute Unsicherheit der Extinktion

E_{896} von 0.0013. Mit in die Abb. 35 aufgenommen ist ein mit Hilfe der Airy-Gleichung für $d = 65.6 \mu\text{m}$ berechnetes Spektrum. Um die Reflexionsverluste an den Außenseiten der Küvette zu berücksichtigen, wurde zu E^{Airy} die nach Gleichung (4.2) berechnete Extinktion E^{Ref} addiert.

Die Amplituden des Interferenzmusters im experimentellen Spektrum weichen nur gering von denen des berechneten Spektrums ab. Dies zeigt, dass die Störungen durch eine keilförmige Anordnung der Küvettenfenster sehr gering sind. Ein Vergleich mit den in [59] abgebildeten Spektren leerer Küvetten, die mit Hilfe der Fresnelschen Gleichungen für unterschiedliche Werte von $(\Delta d / d_0)$ berechnet wurden, ergibt, dass für die verwendete Küvette $(\Delta d / d_0) < 0.1$ ist. Bei $d = 65.6 \mu\text{m}$ beträgt die Extinktion E_{896} des Dichlormethans etwa 0.6. Als systematische Abweichung durch die Keilförmigkeit wird daher ein Wert von 0.0003 angenommen.

4.3.4 Temperatur und molare Konzentration

Die molare Konzentration einer Substanz kann aus der Dichte ρ und der Molmasse M berechnet werden. Für Dichlormethan ($\rho = 1.30777 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [64], $M = 84.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist $c_{\text{mol}} = 15.40 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bei 30°C . Die Dichte ist temperaturabhängig. Änderungen der Dichte infolge von Temperaturschwankungen können gemäß

$$(4.5) \quad \rho_2 = \frac{\rho_1}{1 + \gamma \cdot (t_2 - t_1)}$$

berechnet werden, worin ρ_1 die Dichte bei der Temperatur t_1 , ρ_2 die Dichte bei der Temperatur t_2 und γ der (thermische) Ausdehnungskoeffizient sind. Der Ausdehnungskoeffizient beträgt für Dichlormethan $1.37 \cdot 10^{-3} / \text{K}$ (bei $0 \dots 30^\circ\text{C}$) [65] und ist nur gering temperaturabhängig. Eine Änderung der Temperatur um 1 K bewirkt nach Gleichung (4.5) eine Änderung der Dichte um $0.0018 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die molare Konzentration ändert sich dadurch gemäß $\Delta c_{\text{mol}} = \Delta \rho / M$ um ca. $0.02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pro K und die Extinktion E_{896} gemäß $\Delta E = \epsilon \cdot d \cdot \Delta c_{\text{mol}}$ um 0.0008 pro K (Schichtdicke: ca. $66 \mu\text{m}$).

Die Temperatur im Probenraum liegt zwischen 27°C und 29°C . Die genaue Temperatur der Probe bei der Messung ist nicht bekannt. Anhand der Drift von E_{896} , die bei der Untersuchung der Stabilität des Spektrometers beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 4.4.2), wird angenommen, dass die Proben temperatur bei $30 \pm 4^\circ\text{C}$ liegt. Die Dichten liegen in diesem Bereich zwischen 1.315 und $1.301 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Unsicherheit der molaren Konzentration infolge der ungenauen Kenntnis der Proben temperatur bei der Messung beträgt damit $0.17 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

4.4 Einfluss des Gerätes

Bei den in Kapitel 3 beschriebenen Untersuchungen zur Genauigkeit FT-IR-spektroskopischer Messungen von Gläsern wurden bereits der Einfluss der Detektor-Nichtlinearität, der Stabilität des Spektrometers und des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses beschrieben. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen mit Dichlormethan als Probe beschrieben.

4.4.1 Nichtlinearität des Detektors

Messungen an den Spektrometern IFS66 und IFS66v haben gezeigt, dass die Nichtlinearität der DTGS-Detektoren einen wesentlichen Einfluss auf die Bestimmung absoluter Transmissionen in den Spektren von Gläsern hat (Abschnitt 3.3.2). Infolge der Nichtlinearität, die auf den hohen Unterschied zwischen den Strahlungsintensitäten bei der Proben- und Hintergrundmessung zurückgeführt wird, wurde eine Abhängigkeit absoluter Werte vom Aperturdurchmesser beobachtet: Bei hohen Aperturdurchmessern werden die gesamten Spektren in Richtung höherer Transmission (entsprechend in Extinktionseinheiten in Richtung niedrigerer Werte) verschoben.

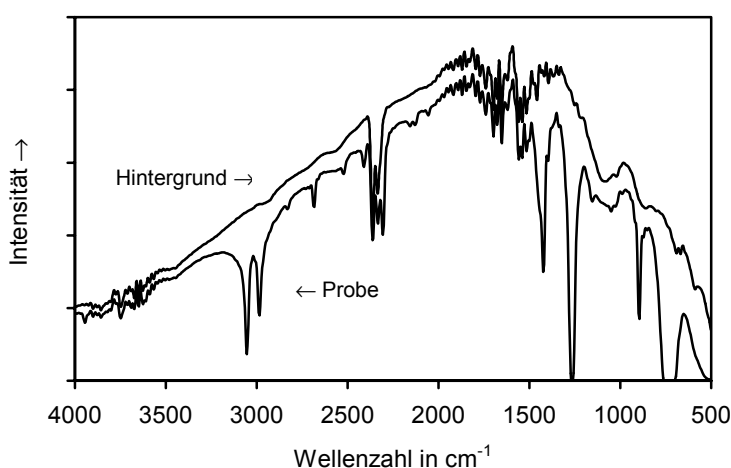


Abb. 36: Einstrahlspektren bei Messungen von Dichlormethan mit leerem Messkanal als Hintergrund

Durch die Absorption des Dichlormethans und die Reflexionsverluste an den Küvettenfenstern wird die Gesamtintensität der Strahlung auf etwa 80 % des Wertes für den leeren Messkanal reduziert (Abb. 36), d.h. die Strahlungsverluste sind insgesamt deutlich niedriger als bei den Messungen des NPL-Standards, durch den eine Abschwächung auf etwa 20 % erfolgt. Demzufolge sind bei Dichlormethan-Messungen sehr viel schwächere Störungen durch die Nichtlinearität des Detektors zu erwarten. Wie

in Abschnitt 3.3.2 erläutert kann der Einfluss der Nichtlinearität durch systematische Variation des Aperturdurchmessers untersucht werden. In Abb. 37 sind die Ergebnisse von jeweils sechs Dichlormethan-Messungen bei verschiedenen Aperturdurchmessern dargestellt.

Bei den Extinktionen E_{896} und E_{896}^b wird keine systematische Abhängigkeit vom Aperturdurchmesser beobachtet (Abb. 37a und b). Die maximalen Differenzen der bei verschiedenen Aperturdurchmessern erhaltenen Werte betragen ca. 0.003 und sind gegenüber der Präzision, für die ein durchschnittlicher Wert von 0.003 bestimmt wurde, nicht signifikant. Auch die Streuungen der Halbwertsbreite deuten auf keine systematische Abhängigkeit hin (Abb. 37e), d.h., die Bandenprofile werden nicht vom Aperturdurchmesser beeinflusst. Allerdings findet eine Verschiebung der Bandenlage um 0.07 cm^{-1} in Richtung niedrigerer Werte statt (Abb. 37f). Für die Fläche A_{896} beträgt der Unterschied der bei 4 und 12 mm Aperturdurchmesser gemessenen Spektren 0.58 cm^{-1} und ist damit deutlich höher als die Präzision, die bei durchschnittlich 0.16 cm^{-1} liegt (Abb. 37c). Ursache für diese Differenz ist eine geringe Verschiebung der Basislinie in Richtung höherer Extinktionen, die sich auf die Gesamtfläche der Bande sehr viel stärker auswirkt als auf die Extinktion. Der Einfluss auf die basislinienkorrigierte Fläche A_{896}^b ist erwartungsgemäß sehr viel schwächer (Abb. 37d): Die Differenz der bei 4 und 12 mm Aperturdurchmesser bestimmten Werte beträgt 0.02 cm^{-1} . Die sehr gute Übereinstimmung der bei 10 und 12 mm Aperturdurchmesser ermittelten Extinktionen, Bandenflächen, Halbwertsbreiten und Bandenlagen ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der räumlichen Dimensionen der Strahlungsquelle der Durchmesser des IR-Strahls im Fokus des sphärischen Spiegels vor der Aperturblende ca. 10 mm beträgt und daher die 12 mm-Blende nicht vollständig ausgeleuchtet wird.

Die Verschiebung der Basislinie in Richtung höherer Extinktion kann nicht durch die Nichtlinearität des Detektors erklärt werden. Durch die Nichtlinearität wird ein gegenläufiger Trend verursacht, wie die Untersuchungen mit Hilfe des NPL-Standards zeigen. Da durch die Variation des Aperturdurchmessers auch die Größe der Abbildung des IR-Strahls auf das Detektorelement variiert wird (vgl. Abschnitt 4.3.1), kann dieser Trend durch Energieverluste infolge der Defokussierung der IR-Strahlung erklärt werden: Bei kleinen Aperturdurchmessern reicht die Größe des Detektorelementes aus, um die gesamte IR-Strahlung zu erfassen. Bei hohen Aperturdurchmessern ist die durch die Defokussierung vergrößerte Abbildung des IR-Strahls größer als das Detektorelement und es resultieren Energieverluste, die zu einer Verschiebung der Basislinie in Richtung höherer Extinktionen führen.

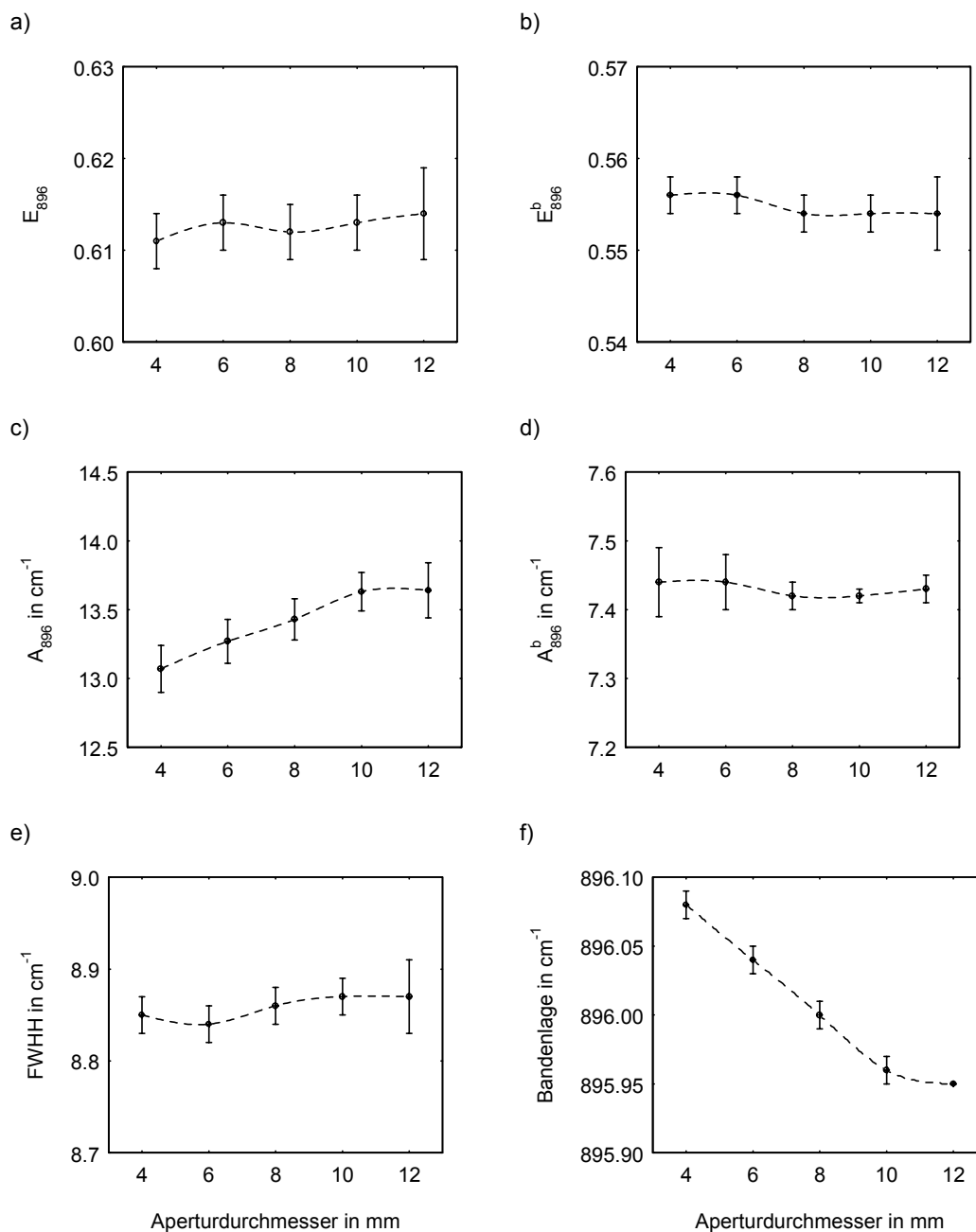


Abb. 37: Mittelwerte und Präzisionen der a) Extinktion E_{896} , b) Extinktion E_{896}^b , c) Bandenfläche A_{896} , d) Bandenfläche A_{896}^b , e) Halbwertsbreite und f) Bandenlage der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans in Abhängigkeit vom Aperturdurchmesser (gemessen in einer NaCl-Küvette mit $d = 65.6 \mu\text{m}$)

Für das Spektrum bei 4 mm Aperturdurchmesser, das durch Mittelung der sechs Einzelmessungen erhalten wurde, wurde mit IRYTRUE ein RMSE-Wert von 0.0362 berechnet. Dieser steigt kontinuierlich auf einen Wert von 0.0433 bei 12 mm Aperturdurchmesser an. Da die Bandenprofile unverändert bleiben, kann dieser Anstieg nur auf die Verschiebung der Bandenlage zurückgeführt werden. Dies wird auch durch die Restfehlerspektren bestätigt. Die bei 4 mm Aperturdurchmesser gemessenen

Spektren stimmen bezüglich der Bandenlage besser mit den Standardintensitäten überein (Abb. 38).

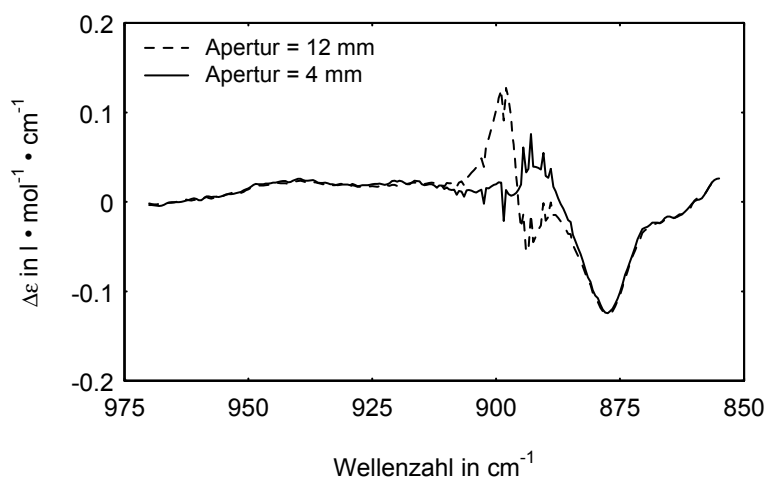


Abb. 38: Mit IRYTRUE berechnete Restfehlerspektren bei 4 und 12 mm Aperturdurchmesser für die $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans

Anhand der in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse konnte eine systematische Abhängigkeit der Größen E_{896} , E_{896}^b und A_{896}^b vom Aperturdurchmesser nicht nachgewiesen werden. Die Unsicherheit dieser Größen durch die Nichtlinearität des Detektors und durch die Defokussierung der IR-Strahlung wird daher als vernachlässigbar gering angesehen. Das Erhöhen des Aperturdurchmessers von 4 auf 12 mm bewirkt eine geringe Verschiebung der Basislinie in Richtung höherer Extinktionen, die auf die Defokussierung zurückgeführt wird. Aus dieser Basislinienverschiebung resultiert eine Unsicherheit der Gesamtfläche A_{896} der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande, für die ein Wert von 0.58 cm^{-1} erhalten wurde.

4.4.2 Stabilität des Spektrometers

Um den Einfluss der Stabilität des Spektrometers beurteilen zu können, wurden wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben die Drift der Extinktion E_{896} und der Bandenfläche A_{896} beobachtet, indem nach der ersten Probenmessung in regelmäßigen Zeitabständen die Dichlormethan-Messung bei Verwendung des gleichen Hintergrundspektrums wiederholt wurde.

Die Messungen zeigen, dass E_{896} und A_{896} kontinuierlich abnehmen je größer der Abstand zwischen der Hintergrund- und Probenmessung ist (Abb. 39). Die Differenz zwischen der ersten und der Messung nach 8 min beträgt 0.015 für E_{896} und 0.15 cm^{-1} für A_{896} . Im Differenzspektrum der bei $t = 0 \text{ min}$ und $t = 8 \text{ min}$ gemessenen Spektren ist deutlich zu erkennen, dass die größte Abweichung der Extinktion im Bandenmaximum erfolgt (Abb. 40). Wie in Abschnitt 4.3.4 erläutert besteht eine Abhängigkeit der

Extinktionen (und Bandenflächen) von der Temperatur der Probe: Mit zunehmender Temperatur sinkt die Dichte und wegen der damit verbundenen Abnahme der molaren Konzentration auch die Extinktion und Fläche einer Bande. Die beobachtete Drift kann daher auf eine zunehmende Erwärmung der Probe im Strahlengang zurückgeführt werden.

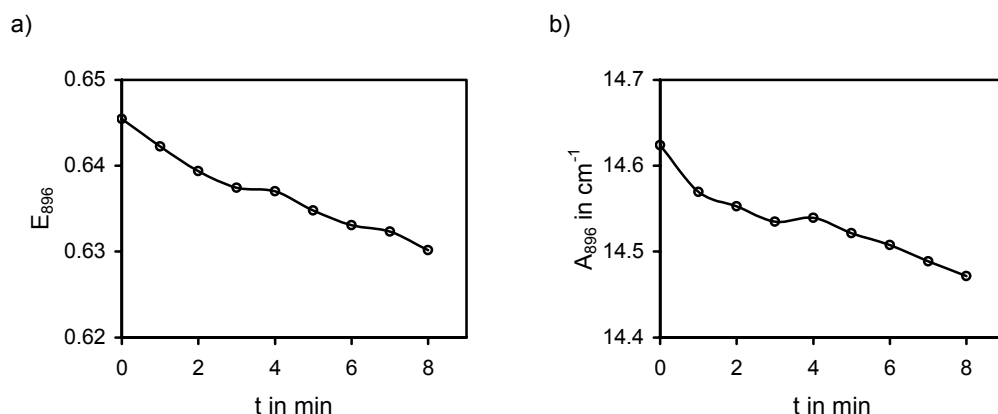


Abb. 39: Drift a) der Extinktion E_{896} und b) der Bandenfläche A_{896} der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande von Dichlormethan nach der ersten Probenmessung ($t = 0$)

Da die Extinktionen im Spektrum eines Küvettenfensters oberhalb des cut-offs nur auf Reflexionsverluste beruhen, ist eine Temperaturabhängigkeit der Extinktionen nicht zu erwarten. D.h., Schwankungen der Extinktionen im Spektrum eines Fensters geben die rein gerätespezifische Stabilität sehr viel besser wieder als die Untersuchung mit Flüssigkeiten als Probe. In Abb. 41 ist die Drift der bei 4000 cm^{-1} und 950 cm^{-1} abgelesenen Extinktionen E_{4000} und E_{950} eines NaCl-Fensters dargestellt.

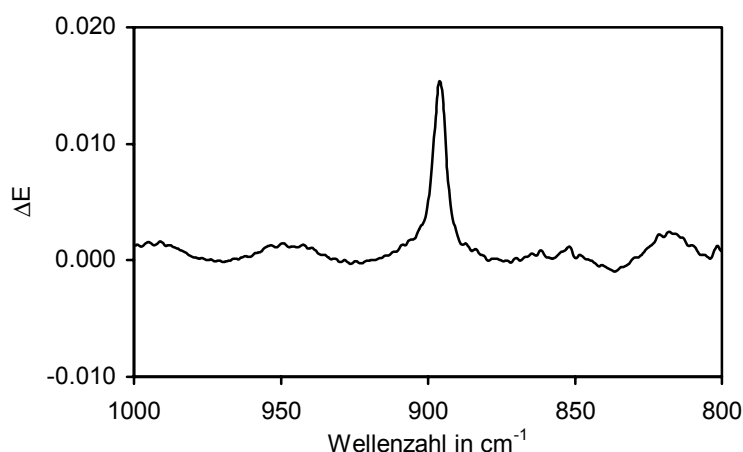


Abb. 40: Differenzspektrum der bei $t = 0 \text{ min}$ und $t = 8 \text{ min}$ gemessenen Dichlormethan-Spektren

Deutlich zu erkennen ist, dass die Änderungen der Extinktionen im Spektrum des NaCl-Fensters sehr viel geringer sind als im Bandenmaximum der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande bei den Dichlormethan-Messungen. Die Drift der Extinktion E_{4000} beträgt bei $t = 8$ min 0.0012. Die Schwankungen der Extinktionen, die im Bereich niedrigerer Wellenzahlen liegen, werden erwartungsgemäß geringer. Die maximale Differenz der Extinktion bei E_{950} beträgt im untersuchten Zeitintervall nur noch 0.0005.

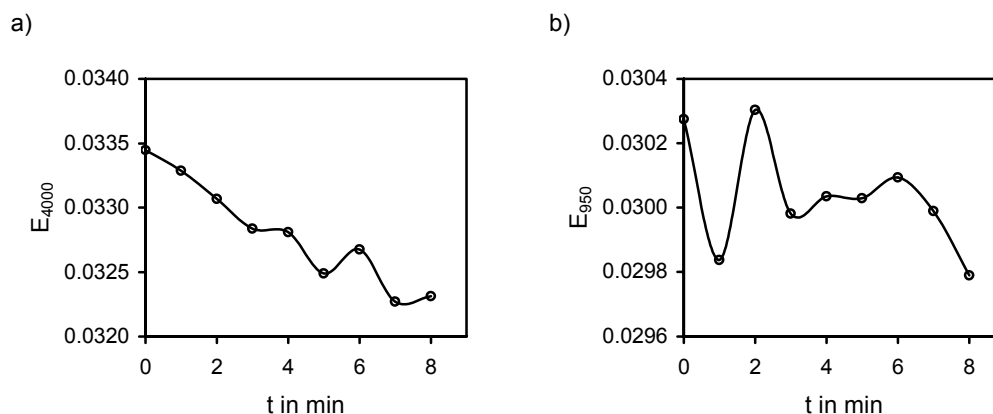


Abb. 41: Drift der Extinktionen a) E_{4000} und b) E_{950} eines NaCl-Fensters nach der ersten Probenmessung ($t = 0$)

Der Vergleich der Dichlormethan-Messungen mit den Messungen des NaCl-Fensters zeigt, dass der rein gerätespezifische Anteil der Drift in den Dichlormethan-Spektren gegenüber dem Einfluss der Erwärmung sehr gering ist. Als Unsicherheit der Extinktion E_{896} durch die gerätespezifische Drift in den Spektren von Dichlormethan wird ein aus mehreren Messreihen ermittelter Wert von 0.0005 angenommen. Die Abschätzung der Unsicherheit für die Fläche A_{896} erfolgt durch die Annahme einer konstanten Verschiebung der Dichlormethan-Spektren im Integrationsbereich der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande um den Wert 0.0005. Gemäß $(960 \text{ cm}^{-1} - 865 \text{ cm}^{-1}) \cdot 0.0005$ wird für die Unsicherheit von A_{896} ein Wert von 0.05 cm^{-1} erhalten. Da Basislinienverschiebungen im Spektrum keinen Einfluss auf das Bandenprofil haben, werden die Unsicherheiten der basislinienkorrigierten Größen E_{896}^b und A_{896}^b als vernachlässigbar gering angenommen. Der Einfluss der Probenerwärmung ist in der Unsicherheit der molaren Konzentration durch die ungenaue Kenntnis der Proben temperatur bei der Messung bereits enthalten (vgl. Abschnitt 4.3.4).

4.4.3 Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Das Rauschen wird als Wurzel aus der Summe der mittleren Abweichungsquadrate zu einer im ausgewählten Spektralbereich an das Spektrum angepassten Gerade bestimmt („RMS-Rauschen“). Der spektrale Bereich von ca. 1000 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} , in dem die

$\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans liegt, ist für die Bestimmung des Rauschens infolge der Krümmung der spektralen Linie nicht gut geeignet. Die Anpassung einer zur Ordinate parallelen Gerade liefert Werte für das Rauschen, die zu hoch sind. Da das Rauschen im Extinktionsspektrum mit der Strahlungsintensität in den Einstrahlspektren korreliert (je höher die Intensität im Einstrahlspektrum, desto niedriger das Rauschen im Extinktionsspektrum), führt die Auswertung in benachbarten Spektralbereichen ebenfalls zu falschen Werten. Eine geeignete Vorgehensweise ist daher, das Rauschen in den Spektren von NaCl- oder KBr-Fenstern zu bestimmen. Entsprechende Werte sind in Tab. 24 zusammengefasst.

Tab. 24: Rauschen in den Spektren von NaCl- und KBr-Fenstern ^{a)}

	NaCl-Fenster	KBr-Fenster
spektraler Bereich in cm^{-1}	1150 - 1050	900 - 850
Rauschen	0.00008	0.00011

^{a)} Aufl. 2 cm^{-1} , Aperturdurchmesser = 8 mm, Anzahl Scans pro Spektrum = 32

Für das Rauschen im spektralen Bereich, in dem die $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans liegt, wird anhand der in Tab. 24 gegebenen Werten ein Rauschpegel von 0.0001 angenommen. Bei einer Schichtdicke von ca. $66 \mu\text{m}$ ist $E_{896} \approx 0.6$. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis beträgt bei den angegebenen Messbedingungen damit etwa 6000. Für die Bestimmung der Extinktion E_{896}^b werden drei Punkte im Spektrum benötigt: die Extinktion im Bandenmaximum und die beiden Extinktionen an den Stützpunkten für die lineare Basislinie. Um dies zu berücksichtigen, wird das Rauschen dreifach in die Unsicherheitsbilanz einbezogen. Da es sich beim Rauschen um zufällige Fluktuationen im Verlauf der spektralen Linie handelt, wird angenommen, dass sich die Fluktuationen im gesamten Integrationsbereich der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande kompensieren und daher der Einfluss des Rauschens auf die Bestimmung der Bandenflächen A_{896} und A_{896}^b vernachlässigt werden kann.

4.5 Messbedingungen für FT-IR-spektroskopische Messungen von Dichlormethan

Aufgrund der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen, systematischen Untersuchungen des Einflusses zahlreicher Mess- und Geräteeinstellungen können optimale Parameter für quantitative Bestimmungen festgelegt werden. Eine Zusammenstellung dieser Parameter ist im Anhang in Abschnitt 7.1 gegeben.

4.5.1 FT-Parameter

Durch Simulation konnte gezeigt werden, dass bei Akquisition doppelseitiger

Interferogramme und Anwendung der Mertz-Phasenkorrektur mit Phasenauflösungen höher als 128 cm^{-1} keine Phasenfehler im Spektrum auftreten. Die systematischen Abweichungen durch die Apodisation können durch Einstellen der Trapezfunktion minimiert werden. Bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} und $E_{896} < 1.8$ betragen diese maximal 0.1 % für E_{896} und 0.02 % für A_{896} . Durch Erhöhen der Auflösung oder bei der Untersuchung von Banden mit größeren Halbwertsbreiten werden die systematischen Abweichungen geringer. Für einen Vergleich der experimentellen Spektren mit den Standardintensitäten mit Hilfe des Programmes IRYTRUE ist ein Wellenzahlintervall von 0.48 cm^{-1} (oder niedriger) erforderlich, d.h. bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} ist der ZFF 4 einzustellen. Für die Richtigkeit der Ergebnisse ist Zerofilling mit ZFF = 2 ausreichend.

4.5.2 Störungen durch die Probe

Reflexionen zwischen den Fensteroberflächen der Küvette und optischen Bauteilen im Spektrometer führen zu einer systematischen Verschiebung der Basislinie in den Dichlormethan-Spektren. Wegen des Parallelversatzes, der in Kombination mit der Defokussierung der IR-Strahlung zu Störungen bei der Messung führen kann, ist eine schräge Probenanordnung, um den Einfluss der Reflexionen zu minimieren, nicht empfehlenswert. Systematische Abweichungen infolge von spektralen Interferenzen im Spektrum, die durch Mehrfachreflexionen innerhalb der Probenschicht verursacht werden, können durch die Wahl eines Fenstermaterials minimiert werden, dessen Brechungsindex sich nur sehr gering von dem der Probe unterscheidet. Für Messungen von reinem Dichlormethan sind NaCl-Küvetten in dieser Hinsicht am besten geeignet.

4.5.3 Gerätespezifische Einflussgrößen

Als optische Komponenten wurden ein Globar als Strahlungsquelle, ein DTGS-Detektor und ein KBr/Ge-Strahlteiler eingesetzt. Da die gerätespezifischen Parameter (Nichtlinearität des Detektors, Rauschen) einen sehr geringen Einfluss auf die Spektren haben, wurden bei den Dichlormethan-Messungen die Standardbedingungen beibehalten, d.h., 8 mm Aperturdurchmesser und 32 Scans pro Spektrum.

Bei den Untersuchungen zur Stabilität des Spektrometers hat sich gezeigt, dass eine Erwärmung der Probe durch die IR-Strahlung zu einer Drift der Extinktion E_{896} und Bandenfläche A_{896} führt. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wurde ein Intervall von $30 \pm 4^\circ\text{C}$ angenommen, in dem die Probentemperatur bei der Messung liegt. Durch Temperieren der Probe vor der Messung ist eine Verringerung der Unsicherheit durch die Temperaturdrift zu erwarten. Da die Drift des Spektrometers sich gegenüber der Änderung der Probentemperatur sehr gering auf die Spektren auswirkt, kann eine ausreichend lange Aufwärmphase im Spektrometer hierfür ebenfalls geeignet sein.

4.6 Unsicherheitsbetrachtung

Für die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten und integralen Extinktionskoeffizienten der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande wurden Dichlormethan-Spektren mit den in Abschnitt 4.5 beschriebenen Messbedingungen aufgenommen. Die Schichtdicke der verwendeten NaCl-Küvette betrug $65.6 \mu\text{m}$. Die Berechnung des ε -Spektrums erfolgte nach dem Lambert-Beerschen Gesetz, wobei die durch Reflexionen bedingte Extinktion E^{Ref} von der experimentell ermittelten Extinktion E subtrahiert wurde. Die Berechnung wurde also nach folgender Gleichung durchgeführt:

$$(4.6) \quad \varepsilon = \frac{E - E^{\text{Ref}}}{c_{\text{mol}} \cdot d}$$

Aus den gemäß Gleichung (4.6) berechneten ε -Spektren wurden die Extinktionskoeffizienten ε_{896} und ε_{896}^b sowie die integralen Extinktionskoeffizienten α_{896} und α_{896}^b bestimmt.

Die Unsicherheitsbetrachtung erfolgt nach dem in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Verfahren. Durch Anwenden der Gleichung (3.7) wird für die kombinierte Unsicherheit der Extinktionskoeffizienten $u(\varepsilon)$ folgende Beziehung erhalten:

$$(4.7) \quad \frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon} = \sqrt{\left(\frac{u(E)}{E - E^{\text{Ref}}}\right)^2 + \left(\frac{u(E^{\text{Ref}})}{E - E^{\text{Ref}}}\right)^2 + \left(\frac{u(c_{\text{mol}})}{c_{\text{mol}}}\right)^2 + \left(\frac{u(d)}{d}\right)^2}$$

Die Größen $u(x)$ sind die Standardunsicherheiten der Eingangsgrößen E , E^{Ref} , c_{mol} und d . Die Unsicherheiten der integralen Extinktionskoeffizienten $u(\alpha)$ werden in analoger Weise berechnet.

In den vorangegangenen Abschnitten sind die zahlreichen Einflussgrößen, die für die Bestimmung von Extinktionskoeffizienten von Flüssigkeiten berücksichtigt werden müssen, diskutiert worden. In den folgenden Abschnitten werden die Berechnung der einzelnen Unsicherheitsbeiträge und die Berechnung der kombinierten Unsicherheiten beschrieben.

4.6.1 Unsicherheiten der Extinktionen und Bandenflächen

Die Unsicherheitsbeiträge der Extinktionen E_{896} und E_{896}^b sowie der Bandenflächen A_{896} und A_{896}^b durch die FT, durch Reflexionen zwischen den Küvettenfenstern und optischen Bauteilen im Spektrometer, durch spektrale Interferenzen, durch die Defokussierung der IR-Strahlung sowie durch die Drift des Spektrometers wurden als Intervalle abgeschätzt, innerhalb derer der richtige Wert liegt. Für das Aufstellen der Unsicherheitsbilanz werden diese Unsicherheitsbeiträge unter Annahme einer Rechteckverteilung gemäß $u(E) = \Delta E / \sqrt{12}$ in Standardunsicherheiten umgerechnet. Die Unsicherheit durch die

Nichtlinearität des Detektors wird als vernachlässigbar gering angenommen. Das RMS-Rauschen und die Präzision werden als Standardabweichungen bestimmt und gehen direkt in die Unsicherheitsbilanz ein. Die Standardunsicherheiten der untersuchten Einflussgrößen sind in Tab. 25 zusammengefasst.

Tab. 25: Standardunsicherheiten $u(y, x_i)$ der Extinktionen und Bandenflächen von Dichlormethan

	$u(E_{896})$	$u(E_{896}^b)$	$u(A_{896})$ in cm^{-1}	$u(A_{896}^b)$ in cm^{-1}
FT ^{a)}	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
Reflexionen	0.0017	0	0.18	0
Interferenzen	0.00035	0.00035	0.043	0.028
Defokussierung	0	0	0.17	0
Nichtlinearität	0	0	0	0
Drift des Spektrometers	0.00014	0	0.014	0
Rauschen	0.0001	0.0001 ^{b)}	0	0
Präzision ^{c)}	0.0030	0.0030	0.10	0.03

a) Apodisation, Phasenkorrektur, Zerofilling

b) jeweils für das Bandenmaximum und die beiden Stützpunkte der Basislinie

c) aus sechs Wiederholmessungen ermittelte Standardabweichung

Die kombinierten Unsicherheiten der Extinktionen und Bandenflächen werden entsprechend Gleichung (3.7) als Wurzel aus der Quadratsumme der einzelnen Unsicherheitsbeiträge berechnet. Die Mittelwerte und die Unsicherheiten der Extinktionen und Bandenflächen sind in Tab. 26 aufgeführt.

Tab. 26: Mittelwerte der Extinktionen und Bandenflächen von Dichlormethan sowie die Standardunsicherheiten $u(E_{896})$, $u(E_{896}^b)$, $u(A_{896})$ und $u(A_{896}^b)$

Messgröße	Mittelwert	Unsicherheit	
#	#	absolut	relativ in %
E_{896}	0.6053	0.0035	0.58
E_{896}^b	0.5488	0.0030	0.55
A_{896} ^{a)}	13.21	0.27	2.0
A_{896}^b ^{a)}	7.358	0.042	0.57

a) Mittelwert und absolute Unsicherheit in cm^{-1}

Für quantitative Bestimmungen werden basislinienkorrigierte Extinktionen und Flächen einer ausgewählten Bande ausgewertet. Die in Tab. 25 zusammengefassten Werte zeigen, dass die Unsicherheit der Extinktion E_{896} durch die Präzision der Messung dominiert wird und die Unsicherheit der Fläche A_{896} durch die Präzision und durch die spektralen Interferenzen. Für eine Abschätzung der Unsicherheit der Extinktion E_{1265}^b und der Bandenfläche A_{1265}^b der $\alpha(\text{CH}_2)$ -Bande bei den quantitativen Bestimmungen von

Dichlormethan (Abschnitt 4.7) werden daher nur diese beiden Einflussgrößen berücksichtigt.

4.6.2 Unsicherheit von E^{Ref} , c_{mol} und d

Die in [62] publizierten Brechungsindices für NaCl sind mit einer Genauigkeit von 10^{-5} angegeben worden. Die Differenzen der mit der angepassten Funktion (s. Tab. 21) berechneten Werte zu den publizierten Daten beträgt im Bereich 850 bis 1000 cm^{-1} maximal 10^{-4} , ist also eine Größenordnung höher als die Unsicherheit der publizierten Werte. Die Extinktionen E^{Ref} , die aus den publizierten und den berechneten Brechungsindices gemäß Gleichung (4.2) erhalten werden, weichen in diesem Spektralbereich um maximal 10^{-5} voneinander ab. Die Unsicherheit von E^{Ref} ist damit um zwei Größenordnungen niedriger als die der experimentell bestimmten Extinktionen E_{896} und E_{896}^b (s. Tab. 26) und kann daher vernachlässigt werden.

Die Unsicherheit der molaren Konzentration, die $15.40 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bei 30°C beträgt, resultiert aus der ungenauen Kenntnis der Proben temperatur bei der Messung im Spektrometer (vgl. Abschnitt 4.3.4). Es wird angenommen, dass die Proben temperatur bei der Messung in einem Intervall von $30 \pm 4^\circ\text{C}$ liegt. Dies führt zu einer Unsicherheit der molaren Konzentration von $0.17 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die Standardunsicherheit $u(c_{\text{mol}})$ beträgt damit $0.049 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (0.32 %).

Für die Schichtdicke der verwendeten NaCl-Küvette wurde durch Auswertung mehrerer Spektren der leeren Küvette ein Wert von $65.6 \mu\text{m}$ erhalten. Die Standardabweichung liegt bei $0.15 \mu\text{m}$. Dem entspricht eine Unsicherheit der Extinktion E_{896} von 0.0013. Für die Unsicherheit von E_{896} durch die Keilförmigkeit der Küvette wurde ein Wert von 0.0003 abgeschätzt (vgl. Abschnitt 4.3.3). Diese Unsicherheit ist sehr viel niedriger als die Präzision der Schichtdickenbestimmung und kann daher vernachlässigt werden. Die Standardunsicherheit $u(d)$ ist damit $0.15 \mu\text{m}$ (0.23 %).

4.6.3 Kombinierte Unsicherheiten

In Tab. 27 sind die gemäß Gleichung (4.7) berechneten Unsicherheiten $u(\varepsilon_{896})$, $u(\varepsilon_{896}^b)$, $u(\alpha_{896})$ und $u(\alpha_{896}^b)$ und die Abweichungen von den Standardwerten (Tab. 17) zusammengefasst.

Für die Extinktionskoeffizienten ε_{896} und ε_{896}^b wurden relative Unsicherheiten von 1.4 % erhalten, die im wesentlichen durch die Unsicherheit der entsprechenden Extinktionen E_{896} und E_{896}^b bestimmt werden. Mit den in Abschnitt 4.5 beschriebenen Messbedingungen entsprechen die Standardunsicherheiten der Extinktionen im wesentlichen den Präzisionen der Messungen. Die relative Unsicherheit von α_{896}^b beträgt ebenfalls 1.4 % und wird durch die Unsicherheit der Fläche A_{896} im Extinktionsspektrum dominiert, die zu etwa gleichen Anteilen durch die Präzision und die Unsicherheit durch die

spektralen Interferenzen bestimmt wird. Da auch geringe Basislinienverschiebungen durch die Reflexionen zwischen den Küvettenfenstern und optischen Bauteilen im Spektrometer und durch die Defokussierung der IR-Strahlung einen hohen Einfluss auf die Bandenfläche haben, wird für α_{896} die höchste relative Unsicherheit (4.2 %) erhalten.

Die relativen Abweichungen der Extinktionskoeffizienten und der integralen Extinktionskoeffizienten von den Standardwerten liegen zwischen 0.4 und 1.0 %. Der Vergleich der experimentellen Werte mit den Standardwerten mit Hilfe des E_n -Testes zeigt, dass diese Abweichungen durch die Unsicherheiten der Messgrößen erklärt werden können. Ein Vergleich des in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen, exakten Verfahrens zur Berechnung der optischen Konstanten (Berechnung von E^{Ref} nach den Fresnelschen Gleichungen) mit dem vereinfachten Verfahren (Berechnung von E^{Ref} gemäß Gleichung (4.2)) hat relative Abweichungen der optischen Konstanten ergeben, die in der gleichen Größenordnung liegen [13], d.h. die Genauigkeit der Extinktionsspektren wird etwas höher sein.

Tab. 27: Mittelwerte und Unsicherheiten der Extinktionskoeffizienten und integralen Extinktionskoeffizienten der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans. Die angegebenen Unsicherheiten sind erweiterte Unsicherheiten ($k = 2$) und entsprechen einem 95%-Vertrauensniveau.

Messgröße	Mittelwert	Unsicherheit		Abweichung von den Standardwerten	
#	#	absolut	relativ in %	absolut	relativ in %
$\epsilon_{896}^{\text{a)}}$	5.663 ^{a)}	0.079 ^{a)}	1.4	- 0.036 ^{a)}	- 0.64
$\epsilon_{896}^{\text{b)}}$	5.432 ^{a)}	0.073 ^{a)}	1.4	- 0.057 ^{a)}	- 1.0
$\alpha_{896}^{\text{b)}}$	96.0 ^{b)}	4.0 ^{b)}	4.2	0.8 ^{b)}	0.90
$\alpha_{896}^{\text{b)}}$	72.8 ^{b)}	1.0 ^{b)}	1.4	- 0.3 ^{b)}	- 0.42

a) in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, b) in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

Für einen Vergleich der Bandenprofile der Standardintensitäten der $\rho(\text{CH}_2)$ -Bande und des experimentell bestimmten ϵ -Spektrum wurde das Differenzspektrum berechnet, das zusammen mit dem experimentellen ϵ -Spektrum in Abb. 42 dargestellt ist. Die Krümmung im Differenzspektrum zwischen 910 und 950 cm^{-1} kann durch die spektralen Interferenzen erklärt werden (vgl. Abb. 31 und Abb. 32). Daneben wird eine Verschiebung der Basislinie im ϵ -Spektrum gegenüber den Standardintensitäten beobachtet. Die größte Abweichung, die bei ca. 875 cm^{-1} auftritt, wird vermutlich durch eine Verunreinigung im verwendeten Dichlormethan verursacht. Hierauf deuten auch zusätzliche (negative) Banden im Differenzspektrum, die bei ca. 1050 cm^{-1} , 2890 cm^{-1} und 2975 cm^{-1} auftreten. Als RMSE-Wert wurde ein Wert von 0.0477 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ erhalten.

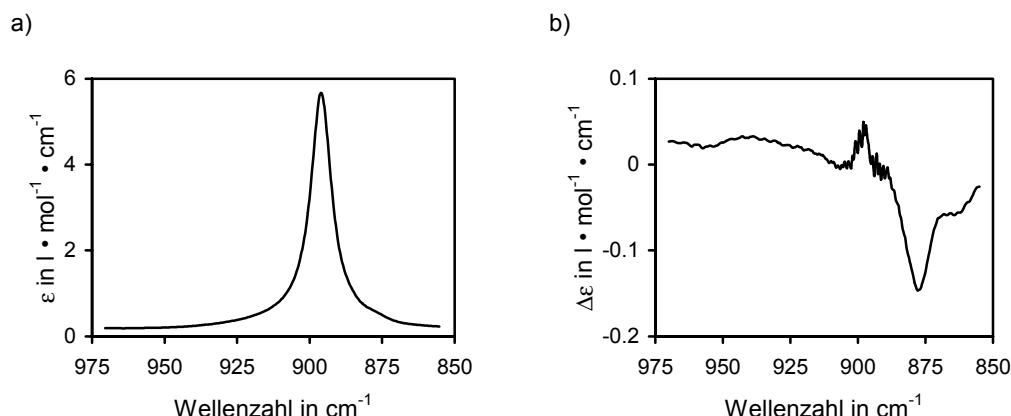


Abb. 42: a) Experimentelles ϵ -Spektrum und b) Differenz zwischen den Standardintensitäten und dem experimentellen ϵ -Spektrum der $\nu(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans

4.7 Quantitative Bestimmung von Dichlormethan

Um zu überprüfen, mit welcher Genauigkeit quantitative Bestimmungen bei Anwendung der in [24] publizierten Standardintensitäten durchgeführt werden können, wurden sieben Lösungen von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff mit Konzentrationen zwischen 0.460 und 1.58 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hergestellt, die Spektren der Lösungen mit den in Abschnitt 4.5 beschriebenen Messbedingungen in einer NaCl-Küvette mit $d = 29.3 \mu\text{m}$ gemessen und anschließend die IR-spektroskopisch ermittelten Konzentrationen $c_{\text{DCM, IR}}$ mit den Sollwerten $c_{\text{DCM, th}}$ verglichen. Für die quantitative Auswertung der Spektren wurde die bei ca. 1265 cm^{-1} liegende $\omega(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans ausgewählt (s. Abb. 43).

Da im Integrationsbereich der $\omega(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans auch schwache Absorptionen des Tetrachlorkohlenstoff erfolgen, werden gemäß Gleichung (4.8) Differenzspektren berechnet und aus diesen die basislinienkorrigierte Extinktion E_{1265}^{Diff} und die basislinienkorrigierte Bandenfläche A_{1265}^{Diff} der $\omega(\text{CH}_2)$ -Bande bestimmt. Neben der Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen werden durch diese Vorgehensweise auch Basislinienverschiebungen infolge von Reflexionen an den Küvettenfenstern korrigiert.

$$(4.8) \quad E_{\text{DCM}}^{\text{Diff}} = E_{\text{Lösung}} - f_{\text{Diff}} \cdot E_{\text{Tetra}}$$

$E_{\text{DCM}}^{\text{Diff}}$ ist das Differenzspektrum, das nach Abziehen des Spektrums des reinen Tetrachlorkohlenstoffs E_{Tetra} (gemessen in der gleichen Küvette wie die Lösungen) erhalten wird. Da die Konzentrationen der verwendeten Lösungen bekannt sind, können die Skalierungsfaktoren f_{Diff} gemäß

$$(4.9) \quad f_{\text{Diff}} = c_{\text{Tetra}} / c_{\text{mol, Tetra}} = 1 - c_{\text{DCM, th}} / c_{\text{mol, DCM}}$$

genau berechnet werden.

Die IR-spektroskopisch bestimmten Konzentrationen $c_{\text{DCM, IR}}$ werden aus der basislinienkorrigierten Extinktion E^b_{1265} , dem Extinktionskoeffizienten ε^b_{1265} (Tab. 17) und der Schichtdicke d der verwendeten Küvette gemäß folgender Gleichung berechnet:

$$(4.10) \quad c_{\text{DCM, IR}} = \frac{E^b_{1265}}{\varepsilon^b_{1265} \cdot d}$$

Die Berechnung der Dichlormethan-Konzentrationen aus den Größen A^b_{1265} , E^{Diff}_{1265} und A^{Diff}_{1265} erfolgt analog. Die Extinktionen, die Bandenflächen und die aus diesen Größen berechneten Konzentrationen $c_{\text{DCM, IR}}$ sind zusammen mit den entsprechenden Unsicherheiten und den verwendeten Skalierungsfaktoren in Tab. 30 und Tab. 31 auf S. 93 zusammengefasst.

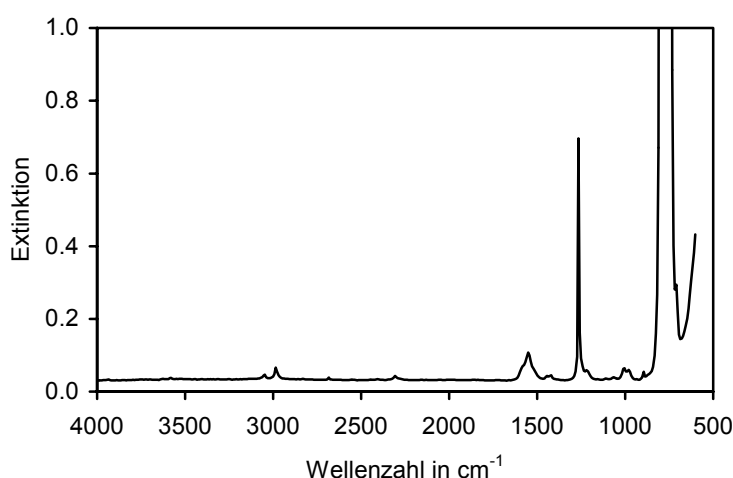


Abb. 43: Übersichtspektrum von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff ($c_{\text{DCM}} = 1.58 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, NaCl-Küvette, $d = 29.3 \text{ } \mu\text{m}$)

Für den Vergleich der IR-spektroskopisch bestimmten Konzentrationen mit den Sollwerten ist die Kenntnis der Unsicherheiten beider Größen erforderlich.

4.7.1 Unsicherheit der Extinktionen und Bandenflächen

Die Unsicherheit der Extinktion E^b_{896} wird durch die Präzision der Messungen dominiert und die Unsicherheit der Bandenfläche A^b_{896} zu ungefähr gleichen Anteilen durch die Präzision und die spektralen Interferenzen (vgl. Tab. 25 in Abschnitt 4.6.1). Die Unsicherheiten der Extinktion E^b_{1265} und der Bandenfläche A^b_{1265} der $\alpha(\text{CH}_2)$ -Bande in den Spektren der Lösungen werden daher abgeschätzt, indem nur diese beiden Einflussgrößen bei der Bestimmung von $u(E^b_{1265})$ bzw. $u(A^b_{1265})$ berücksichtigt werden. Um den Einfluss der spektralen Interferenzen anhand von Modellrechnungen untersuchen zu können, wurden aus den optischen Konstanten der reinen Substanzen

die Brechungsindizes n und die linearen Absorptionskoeffizienten K für vier Lösungen mit c_{DCM} zwischen 0.460 und $1.58 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ berechnet¹³. Die entsprechenden Spektren für $c_{\text{DCM}} = 0.460 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $c_{\text{DCM}} = 1.58 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ sind in Abb. 44 dargestellt.

Anhand dieser Spektren können die systematischen Abweichungen der Extinktion E_{1265}^b und der Bandenfläche A_{1265}^b mit Hilfe der Airy-Gleichung abgeschätzt werden (vgl. Abschnitt 4.3.2). Die Ergebnisse dieser Modellrechnungen sind in Tab. 28 zusammengefasst.

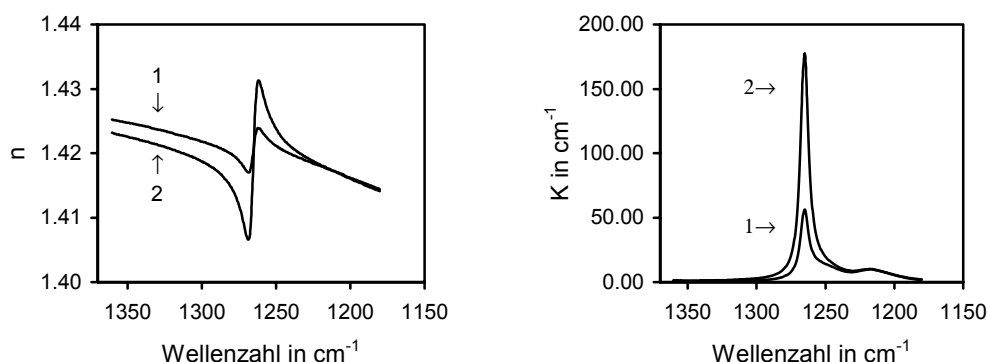


Abb. 44: n - und K -Spektren von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff im Integrationsbereich der $\omega(\text{CH}_2)$ -Bande (1: $c_{\text{DCM}} = 0.460 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 2: $c_{\text{DCM}} = 1.58 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Sowohl die absoluten als auch die relativen Abweichungen der Extinktion und der Bandenfläche von den theoretischen Werten werden mit steigender Konzentration geringer. Für E_{1265}^b sinkt die relative Abweichung von 0.35 % bei einer Konzentration von $c_{\text{DCM}} = 0.46 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ auf ca. 0.1 % bei $c_{\text{DCM}} = 1.58 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bzw. für A_{1265}^b von - 0.69 % auf - 0.2 %. Für die Berechnung der Unsicherheiten von E_{1265}^b und A_{1265}^b wird eine konstante systematische Abweichung von 0.006 der Extinktion und von 0.02 cm^{-1} der Bandenfläche angenommen. Gemäß $u(x) = \Delta x / \sqrt{12}$ ergeben sich damit Standardunsicherheiten von 0.0002 für E_{1265}^b und 0.006 cm^{-1} für A_{1265}^b . Für die niedrigste Konzentration entspricht dies relativen Unsicherheiten von 0.1 % der Extinktion und 0.2 % der Bandenfläche.

Die aus sieben Wiederholmessungen ermittelten Präzisionen, mit denen E_{1265}^b und A_{1265}^b bestimmt wurden, lagen bei allen Konzentrationen bei etwa 1 %, d.h. die Unsicherheitsbeiträge durch die spektralen Interferenzen sind gegenüber der Präzision der Messungen vernachlässigbar gering. Für die relative Unsicherheiten von E_{1265}^b und A_{1265}^b wird daher ein Wert von 1 % angenommen.

¹³ Die einzelnen Schritte zur Berechnung der n - und ε -Spektren sind im Anhang in Abschnitt 7.4 beschrieben.

Tab. 28: Mit Hilfe der Airy-Gleichung berechnete, systematische Abweichungen der Extinktion E_{1265}^b und der Bandenflächen A_{1265}^b von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff von den theoretischen Werten infolge spektraler Interferenzen (NaCl-Küvette, $d = 29.3 \mu\text{m}$)

	theoretische Werte							
$c_{\text{DCM}}^{\text{a)}}$	0.460		0.783		1.10		1.58	
E_{1265}^{b}	0.1598		0.2617		0.3616		0.5129	
$A_{1265}^{\text{b} \text{ } ^{\text{b)}}$	3.006		4.036		5.046		6.576	
	systematische Abweichungen							
$c_{\text{DCM}}^{\text{a)}}$	0.460		0.783		1.10		1.58	
#	abs.	rel. in %	abs.	rel. in %	abs.	rel. in %	abs.	rel. in %
$\Delta E_{1265}^{\text{b}}$	0.0006	0.35	0.0005	0.18	0.0004	0.12	0.0004	0.07
$\Delta A_{1265}^{\text{b} \text{ } ^{\text{b)}}$	-0.021 ^{b)}	-0.69	-0.019 ^{b)}	-0.48	-0.018 ^{b)}	-0.35	-0.015 ^{b)}	-0.22

a) in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, b) in cm^{-1}

Um die Unsicherheit $u(E_{1265}^{\text{Diff}})$ zu berechnen, wird folgender Ansatz gewählt:

$$(4.11) \quad E_{1265}^{\text{Diff}} = E_{1265}^b - f_{\text{Diff}} \cdot E_{\text{Tetra}, 1265}^b$$

$E_{\text{Tetra}, 1265}^b$ ist der im Bereich des Bandenmaximum der $\omega(\text{CH}_2)$ -Bande bestimmte Blindwert. Die Unsicherheit von E_{1265}^{Diff} kann damit nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$(4.12) \quad u(E_{1265}^{\text{Diff}}) = \sqrt{u(E_{1265}^b)^2 + (E_{\text{Tetra}, 1265}^b \cdot u(f_{\text{Diff}}))^2 + (f_{\text{Diff}} \cdot u(E_{\text{Tetra}, 1265}^b))^2}$$

Für die Unsicherheit $u(A_{1265}^{\text{Diff}})$ gilt Gleichung (4.12) entsprechend.

Die Unsicherheit des Skalierungsfaktors wird gemäß

$$(4.13) \quad \frac{u(f_{\text{Diff}})}{f_{\text{Diff}}} = \sqrt{\left(\frac{u(c_{\text{DCM}, \text{th}})}{c_{\text{DCM}, \text{th}}}\right)^2 + \left(\frac{u(c_{\text{mol}, \text{DCM}})}{c_{\text{mol}, \text{DCM}}}\right)^2}$$

berechnet. Für ein Temperaturintervall von $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ist die relative Unsicherheit der molaren Konzentration infolge der thermischen Ausdehnung des Dichlormethans $\sim 0.08 \%$ (vgl. Abschnitt 4.3.4). Die relativen Unsicherheiten der Konzentrationen $c_{\text{DCM}, \text{th}}$ der Lösungen sind ebenfalls 0.08% (vgl. Abschnitt 4.7.3). Einsetzen der beiden Unsicherheitsbeiträge ergibt eine relative Unsicherheit des Skalierungsfaktors von 0.1% .

Die Unsicherheit des Blindwertes wurde durch fünf Wiederholmessungen von reinen Tetrachlorkohlenstoff ermittelt. Für die Extinktion $E_{\text{Tetra}, 1265}^b$ wurde ein Wert von 0.02 und für die Fläche $A_{\text{Tetra}, 1265}^b$ ein Wert von 1.57 cm^{-1} erhalten. Die Standardabweichung lag bei beiden Größen bei ca. 3% . Für die Unsicherheiten der aus den Spektren der Lösungen abgelesenen Größen E_{1265}^b und A_{1265}^b ist ein Wert von ca. 1% ermittelt worden (s.o.). Aus den Unsicherheitsbeiträgen des Skalierungsfaktors und der aus den Spektren abgelesenen Daten können die Unsicherheiten $u(E_{1265}^{\text{Diff}})$ und $u(A_{1265}^{\text{Diff}})$ gemäß

Gleichung (4.12) berechnet werden. Für die Lösung mit $c_{\text{DCM, th}} = 0.460 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ sind die relativen Unsicherheiten von E_{1265}^{Diff} und A_{1265}^{Diff} ca. 3 % und nehmen kontinuierlich auf ungefähr 1 % bei $c_{\text{DCM}} = 1.58 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ab.

4.7.2 Unsicherheit der Konzentration $c_{\text{DCM, IR}}$

Für die Unsicherheit der Konzentration gilt:

$$(4.14) \quad \frac{u(c_{\text{DCM, IR}})}{c_{\text{DCM, IR}}} = \sqrt{\left(\frac{u(E_{1265}^b)}{E_{1265}^b}\right)^2 + \left(\frac{u(\epsilon_{1265}^b)}{\epsilon_{1265}^b}\right)^2 + \left(\frac{u(d)}{d}\right)^2}$$

Bei Auswertung der Größen A_{1265}^b , E_{1265}^{Diff} und A_{1265}^{Diff} gilt Gleichung (4.14) entsprechend.

Die Schichtdicke der verwendeten NaCl-Küvette wurde durch Auswerten der spektralen Interferenzen in sieben Spektren der leeren Küvette bestimmt und beträgt $29.3 \mu\text{m}$. Die Standardabweichung lag bei $0.4 \mu\text{m}$. Die relative Unsicherheit der Schichtdicke ist also 1.4 %.

Für die relative Unsicherheit des Extinktionskoeffizienten ϵ_{1265}^b , der $108.1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ beträgt, ist ein Wert von 2 % angegeben worden und für die relative Unsicherheit des integralen Extinktionskoeffizienten α_{1265}^b , der $1126 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt, ein Wert von 0.7 % (Tab. 17).

Aus den relativen Unsicherheiten der Größen E_{1265}^b , A_{1265}^b , E_{1265}^{Diff} und A_{1265}^{Diff} und d können die Unsicherheiten der IR-spektroskopisch bestimmten Konzentrationen $c_{\text{DCM, IR}}$ gemäß Gleichung (4.14) berechnet werden. Die Extinktionen, die Bandenflächen und die gemäß Gleichung (4.10) bestimmten Konzentrationen sind zusammen mit ihren Unsicherheiten in Tab. 30 und Tab. 31 auf S. 93 gegeben.

4.7.3 Unsicherheit der Konzentration $c_{\text{DCM, th}}$

Die Lösungen werden hergestellt, indem zu einem bis etwa zur Hälfte mit Tetrachlorkohlenstoff gefülltem Messkolben Dichlormethan gegeben wird. Die zugegebene Menge an Dichlormethan wird durch eine Wägung bestimmt. Anschließend wird der Messkolben bis zur Messmarke mit Tetrachlorkohlenstoff aufgefüllt. Für die Konzentration $c_{\text{DCM, th}}$ gilt daher:

$$(4.15) \quad c_{\text{DCM, th}} = \frac{m_{\text{DCM}}}{V \cdot M_{\text{DCM}}} \cdot f_R,$$

worin V das Volumen der Lösung, m_{DCM} die eingewogene Menge, M_{DCM} die Molmasse, und f_R ein Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der Reinheit des Dichlormethans sind. Für die Unsicherheit der Konzentration gilt:

$$(4.16) \quad \frac{u(c_{\text{DCM,th}})}{c_{\text{DCM,th}}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{DCM}})}{m_{\text{DCM}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(f_R)}{f_R}\right)^2}$$

Waagen werden üblicherweise mit Normalgewichtsstücken aus Edelstahl justiert, die eine Dichte ρ_{Normal} von $8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ aufweisen. Weicht die Dichte des Wägegutes ρ_{Probe} von diesem Wert ab, ist für die exakte Bestimmung der Probenmasse m eine Auftriebskorrektur des von der Waage angezeigten Werten m_w gemäß Gleichung (4.17) erforderlich.

$$(4.17) \quad m = m_w (1 + f_{\text{Auftrieb}})$$

Der Korrekturfaktor f_{Auftrieb} kann aus den Dichten der Probe, der Normalgewichtsstücke und der Luft nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$(4.18) \quad f_{\text{Auftrieb}} = \rho_{\text{Luft}} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\text{Probe}}} - \frac{1}{\rho_{\text{Normal}}} \right)$$

Die Dichte der Luft ρ_{Luft} beträgt unter Normalbedingungen $1.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$. Für Dichlormethan ($\rho = 1.31 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) berechnet sich damit ein Korrekturfaktor von $7.5 \cdot 10^{-4}$, der bei der Berechnung von $c_{\text{DCM, th}}$ berücksichtigt wurde.

Die Unsicherheit einer Wägung $u(m)$ wird vor allem durch die Wiederholbarkeit und die Nichtlinearität der Waage bestimmt. Die Nichtlinearität beeinflusst sowohl die Tarierung als auch die Bestimmung der Netto-Einwaage und muss daher zweifach gezählt werden. Die Wiederholbarkeit, die als Standardabweichung mehrerer Wiederholmessungen ermittelt wird, kann immer nur für eine vollständige Wägung (Tarierung + Netto-Einwaage) bestimmt werden. Für die Unsicherheit $u(m)$ gilt demnach:

$$(4.19) \quad u(m) = \sqrt{u_{\text{Stabw}}^2(m) + 2 \cdot u_{\text{Nichtlinearität}}^2(m)}$$

Die Nichtlinearität einer Waage wird im allgemeinen als maximale Abweichung Δm_{max} des angezeigten Wertes von der wahren Masse angegeben. Da die Kennlinie der Waage nicht bekannt ist, muss der Wert $2 \cdot \Delta m_{\text{max}}$ als ein Intervall aufgefasst werden, in dem der wahre Wert liegt. Durch Annahme einer Gleichverteilung kann der Unsicherheitsbeitrag der Nichtlinearität gemäß $u_{\text{Nichtlinearität}}(m) = 2 \cdot \Delta m_{\text{max}} / \sqrt{12}$ abgeschätzt werden.

Die Genauigkeit der Waage wurde mit einem geeichten Gewichtsstück der Masse 50 g überprüft. Die maximale Abweichung Δm_{max} bei sechs Messungen betrug 0.04 mg . Als Standardabweichung wurde ein Wert von 0.014 mg erhalten. Einsetzen der Unsicherheitsbeiträge in Gleichung (4.19) ergibt einen Wert von 0.036 mg für $u(m)$. Die Einwaagen an Dichlormethan lagen zwischen 1.95 und 4.67 g , d.h. die relativen Unsicherheiten sind kleiner 0.002% .

Die Unsicherheit des Volumens setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen. Zum einen müssen die vom Hersteller angegebenen Toleranzgrenzen, innerhalb derer das wahre Volumen des Messkolbens liegt, berücksichtigt werden, zum anderen entsteht eine Unsicherheit durch die thermische Ausdehnung des Kolbens und der Lösungen bei

Temperaturschwankungen. Beide Unsicherheitsbeiträge können nach folgender Gleichung zu einer Unsicherheit des Volumens $u(V)$ kombiniert werden:

$$(4.20) \quad u(V) = \sqrt{u_{\text{Toleranz}}(V)^2 + u_{\text{Ausdehnung}}(V)^2}$$

Die vom Hersteller angegebenen Toleranzgrenzen können unter Annahme einer Dreieckverteilung gemäß $2 \cdot \Delta V_{\text{Toleranz}} / \sqrt{24}$ in die Standardunsicherheiten $u_{\text{Toleranz}}(V)$ umgerechnet werden. Für die verwendeten 50 ml- und 25 ml-Kolben betragen die Toleranzen ± 0.006 ml bzw. ± 0.004 ml. Die entsprechenden Standardunsicherheiten betragen damit 0.024 ml (50 ml-Kolben) und 0.016 ml (25 ml-Kolben).

Die vom Hersteller angegebenen Volumina gelten für 20°C. Durch die thermische Ausdehnung des Glases nimmt das Volumen geringfügig zu. Gemäß $V_t = V_{20^\circ\text{C}} \cdot \{1 + \gamma \cdot (t - t_{20^\circ\text{C}})\}$ (vgl. Abschnitt 4.3.4) und mit $\gamma \approx 10^{-5} / \text{K}$ („Duran“-Glas) beträgt die Volumenzunahme ca. 0.001 % pro K. Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten sehr viel größer als die von Gläsern sind, ist die Volumenänderung des Kolbens gegenüber der thermischen Ausdehnung der Lösungen vernachlässigbar gering. Für einen geschätzten Wert von $\gamma \approx 1.3 \cdot 10^{-3} / \text{K}$ für die Lösungen¹⁴ liegt die Volumenzunahme bei 0.13 % pro K. Die Raumtemperatur bei der Herstellung der Lösungen lag bei $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Durch Annahme einer Rechteckverteilung können die Standardunsicherheiten aus den Volumenänderungen im angegebenen Temperaturintervall von 2 K berechnet werden und betragen 0.038 ml für die 50 ml-Kolben und 0.019 ml für die 25 ml-Kolben.

Aus den Unsicherheitsbeiträgen $u_{\text{Toleranz}}(V)$ und $u_{\text{Ausdehnung}}(V)$ wird gemäß Gleichung (4.20) eine relative Unsicherheit des Volumens von 0.075 % für beide Messkolben erhalten.

Für die Reinheit des verwendeten Dichlormethans ist vom Hersteller ein Gehalt von min. 99.9 % angegeben worden. Für die Berechnung von $c_{\text{DCM, th}}$ wird daher $f_R = 0.999$ angenommen und aus dem Intervall $(1 - f_R)$ durch Annahme einer Rechteckverteilung die Standardunsicherheit $u(f_R)$ berechnet. Die relative Unsicherheit beträgt 0.03 %.

Aus den Unsicherheitsbeiträgen $u(m_{\text{DCM}})$, $u(V)$ und $u(f_R)$ können die Unsicherheiten $u(c_{\text{DCM, th}})$ gemäß Gleichung (4.16) berechnet werden. Die Konzentrationen und die Unsicherheiten der hergestellten Lösungen sind in Tab. 29 zusammen mit den Einwaagen an Dichlormethan und den Volumina der verwendeten Messkolben zusammengefasst.

¹⁴ Dichlormethan: $\gamma = 1.37 \cdot 10^{-3} / \text{K}$ [65]; Tetrachlorkohlenstoff: $\gamma = 1.22 \cdot 10^{-3} / \text{K}$ [66]

Tab. 29: Konzentrationen $c_{\text{DCM, th}}$ der Lösungen von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff und die Standardunsicherheiten $u(c_{\text{DCM, th}})$ bei $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$

Lösung	V_{Kolben} in ml	m_{DCM} in g	$c_{\text{DCM, th}}$ in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
1	50	1.9552	0.460 ± 0.0004
2	50	2.5836	0.608 ± 0.0005
3	50	3.3259	0.782 ± 0.0006
4	50	3.9940	0.940 ± 0.0008
5	50	4.6690	1.098 ± 0.0009
6	25	2.6315	1.238 ± 0.0010
7	25	3.3494	1.576 ± 0.0013

Tab. 30: Extinktionen E_{1265}^b und Bandenflächen A_{1265}^b in den Extinktionsspektren von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff (NaCl-Küvette, $d = 29.3 \mu\text{m}$), IR-spektroskopisch ermittelte Konzentrationen $c_{\text{DCM, IR}}$ sowie die dazugehörigen Standardunsicherheiten

Lösung	Auswertung der Extinktion		Auswertung der Bandenfläche	
	E_{1265}^b	$c_{\text{DCM, IR}}$ in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	A_{1265}^b in cm^{-1}	$c_{\text{DCM, IR}}$ in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
1	0.251 ± 0.003	0.80 ± 0.02	3.20 ± 0.03	0.97 ± 0.02
2	0.325 ± 0.003	1.03 ± 0.03	3.76 ± 0.03	1.14 ± 0.02
3	0.409 ± 0.004	1.29 ± 0.03	4.38 ± 0.04	1.33 ± 0.03
4	0.480 ± 0.005	1.52 ± 0.04	4.91 ± 0.05	1.49 ± 0.03
5	0.550 ± 0.006	1.74 ± 0.05	5.47 ± 0.06	1.66 ± 0.03
6	0.618 ± 0.006	1.96 ± 0.05	5.96 ± 0.06	1.81 ± 0.03
7	0.776 ± 0.008	2.46 ± 0.07	7.18 ± 0.07	2.18 ± 0.04

Tab. 31: Extinktionen E_{1265}^{Diff} und Bandenflächen A_{1265}^{Diff} in den nach Gl. (4.11) berechneten Differenzspektren (NaCl-Küvette, $d = 29.3 \mu\text{m}$), Skalierungsfaktoren f , IR-spektroskopisch ermittelte Konzentrationen $c_{\text{DCM, IR}}$ sowie die dazugehörigen Standardunsicherheiten

Lösung	f_{Diff}	Auswertung der Extinktion		Auswertung der Bandenfläche	
		E_{1265}^{Diff}	$c_{\text{DCM, IR}}$ in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	A_{1265}^{Diff} in cm^{-1}	$c_{\text{DCM, IR}}$ in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
1	0.970	0.234 ± 0.006	0.74 ± 0.03	1.70 ± 0.05	0.52 ± 0.02
2	0.961	0.308 ± 0.007	0.98 ± 0.03	2.24 ± 0.05	0.68 ± 0.02
3	0.950	0.392 ± 0.007	1.24 ± 0.04	2.89 ± 0.06	0.88 ± 0.03
4	0.939	0.463 ± 0.007	1.47 ± 0.04	3.43 ± 0.06	1.04 ± 0.03
5	0.929	0.534 ± 0.008	1.69 ± 0.05	4.02 ± 0.07	1.22 ± 0.04
6	0.920	0.603 ± 0.008	1.91 ± 0.05	4.51 ± 0.07	1.37 ± 0.04
7	0.898	0.761 ± 0.009	2.41 ± 0.07	5.77 ± 0.08	1.76 ± 0.05

4.7.4 Richtigkeitskontrolle

Die Dichlormethan-Konzentrationen der verwendeten Lösungen und die aus den Extinktionen und Bandenflächen mit Hilfe der Standardwerte für ϵ_{1265}^b und α_{1265}^b IR-spektroskopisch bestimmten Werte sind in Tab. 29, Tab. 30 und Tab. 31 zusammengefasst. Durch Messungen von reinem Tetrachlorkohlenstoff wurden als Blindwerte $E_{1265}^b = 0.02$ und $A_{1265}^b = 1.57 \text{ cm}^{-1}$ aus den Extinktionsspektren bestimmt.

Um die Richtigkeit der IR-spektroskopisch ermittelten Konzentrationen zu überprüfen, werden diese gegen die vorgegebenen Konzentrationen der Lösungen aufgetragen (Abb. 45). Im Idealfall wird durch eine solche Auftragung eine Funktion $y = b_0 + b_1 \cdot x$ mit $b_0 = 0$ und $b_1 = 1$ erhalten. Deutlich zu erkennen ist, dass bei Auswertung der Extinktionen E_{1265}^b und E_{1265}^{Diff} die Steigungen der Funktionen vom theoretisch zu erwartenden Wert 1 abweichen. Die relativen Abweichungen der Konzentrationen $c_{\text{DCM, IR}}$ zu $c_{\text{DCM, th}}$ liegen zwischen 35 % (Lösung 7) und 40 % (Lösung 1). Bei Auswertung der Bandenflächen A_{1265}^b und A_{1265}^{Diff} stimmen die Steigungen sehr viel besser mit dem Wert 1 überein. Im Falle der aus den Extinktionsspektren der Lösungen abgelesenen Bandenfläche A_{1265}^b führt der Blindwert zu einem konstanten Offset, der durch die Berechnung von Differenzspektren und die Bestimmung der Bandenfläche A_{1265}^{Diff} deutlich minimiert wird. Die relativen Abweichungen von $c_{\text{DCM, IR}}$ zu $c_{\text{DCM, th}}$ liegen bei Auswertung von A_{1265}^b zwischen 30 % (Lösung 7) und 50 % (Lösung 1) und bei Auswertung von A_{1265}^{Diff} bei ca. 10 % im gesamten Konzentrationsbereich. Die beste Übereinstimmung von $c_{\text{DCM, IR}}$ mit $c_{\text{DCM, th}}$ wird also erhalten, wenn die Bandenfläche der $\alpha(\text{CH}_2)$ -Bande aus den Differenzspektren für die quantitative Bestimmung der Dichlormethan-Konzentration in den Lösungen ausgewertet wird.

Die Bestimmung einer linearen Funktion $y = a_0 + a_1 \cdot x$ aus experimentellen Daten erfolgt üblicherweise durch lineare Regression. Beim „klassischen“ Verfahren, der Methode der kleinsten Quadrate, wird die Unsicherheit in x vernachlässigt und eine konstante Streuung der y -Werte im Arbeitsbereich angenommen. Eine genauere Bestimmung der Funktion ist möglich, wenn die Unsicherheiten der Datenpunkte in x und y berücksichtigt werden. Eine hierfür geeignete Methode ist die MLFR-Methode [67], die in das Programm `b_least`, das im Rahmen dieser Arbeit für die Bestimmung von Regressionsfunktionen verwendet wurde, implementiert ist¹⁵. Die mit dem Programm `b_least` bestimmten Funktionen für die in den Abb. 45 dargestellten Auftragungen sind in Tab. 32 zusammengefasst.

¹⁵ Das Programm `b_least` ist über das Referat I.01 der BAM erhältlich.

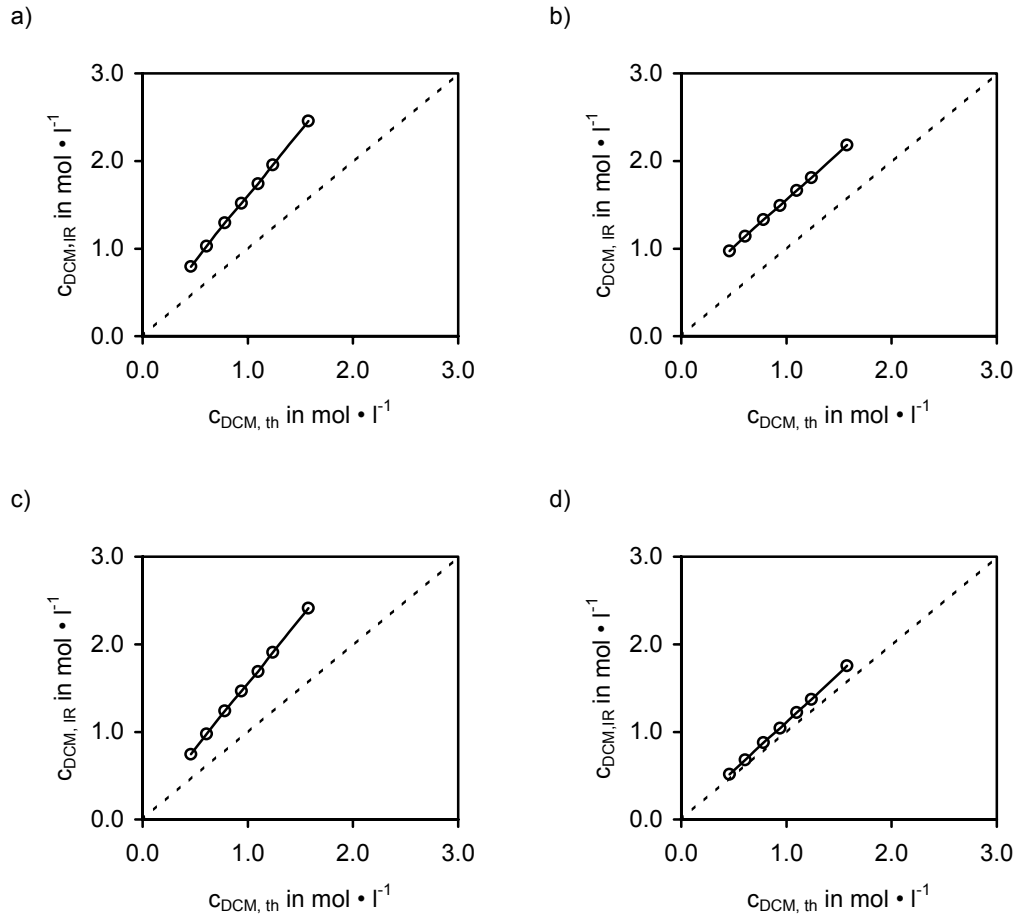


Abb. 45: Auftragung der IR-spektroskopisch bestimmten Konzentrationen $c_{DCM, IR}$ gegen die vorgegebene Konzentration $c_{DCM, th}$ bei Auswertung von: a) E_{1265}^b , b) A_{1265}^b , c) E_{1265}^{Diff} und d) A_{1265}^{Diff} (Werte aus Tab. 29, Tab. 30 und Tab. 31)

Tab. 32: Regressionsfunktionen $y = b_0 + b_1 \cdot x$ (bestimmt mit der MLFR-Methode) bei Auftragung von $c_{DCM, IR}$ gegen $c_{DCM, th}$

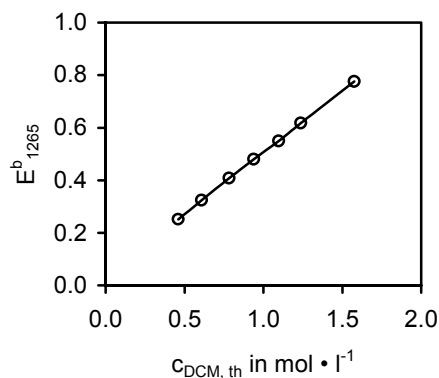
Auswertung von:	b_0	$u(b_0)$	b_1	$u(b_1)$
E_{1265}^b	0.12	0.03	1.49	0.04
E_{1265}^{Diff}	0.06	0.04	1.49	0.05
A_{1265}^b	0.48	0.03	1.08	0.03
A_{1265}^{Diff}	0.01	0.03	1.11	0.04

Der Achsenabschnitt b_0 und die Steigung b_1 der Regressionsfunktionen stimmen dann mit den theoretisch zu erwartenden Werten überein, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

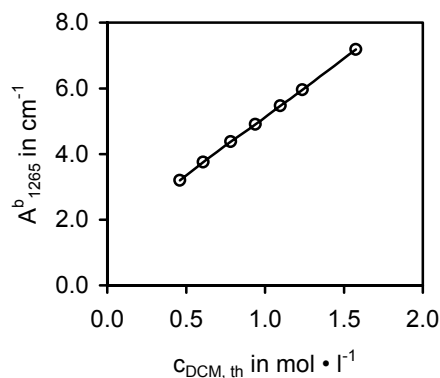
1. $b_0 \in [-t \cdot u(b_0); +t \cdot u(b_0)]$
2. $(b_1 - 1) \in [-t \cdot u(b_1); +t \cdot u(b_1)]$

Der t-Faktor hat für sechs Freiheitsgrade und ein 95% -Vertrauensniveau einen Wert von 2.447. In allen Fällen weichen also die Steigungen der Regressionsfunktionen statistisch signifikant von 1 ab. Erwartungsgemäß führt bei der Auswertung von E_{1265}^b und A_{1265}^b der Blindwert zu einem Achsenabschnitt, der ebenfalls von dem theoretisch zu erwartendem Wert abweicht. Durch Berechnung der Differenzspektren wird der konstante Offset korrigiert. Demzufolge stimmen die Achsenabschnitte bei Auswertung von E_{1265}^{Diff} und A_{1265}^{Diff} im Rahmen der Messunsicherheit mit dem Wert 0 überein.

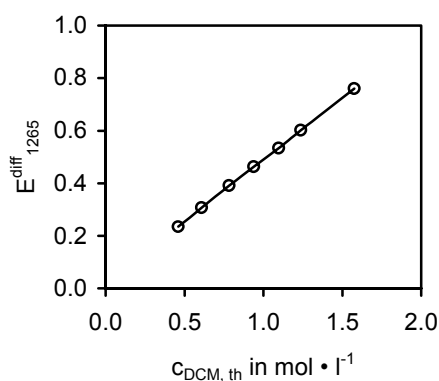
a)



b)



c)



d)

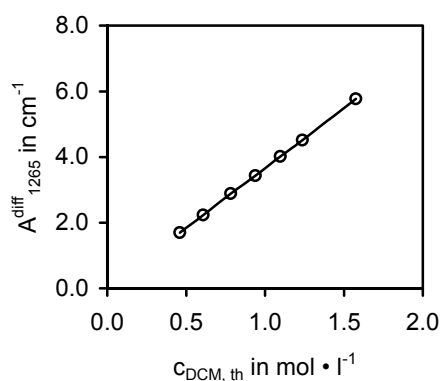


Abb. 46: Auftragung von a) E_{1265}^b , b) A_{1265}^b , c) E_{1265}^{Diff} und d) A_{1265}^{Diff} gegen die Konzentration $c_{\text{DCM, th}}$ von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff (Werte aus Tab. 29, Tab. 30 und Tab. 31)

In Abb. 46 sind die Extinktionen und Bandenflächen gegen die Konzentrationen $c_{\text{DCM}, \text{th}}$ aufgetragen. In allen Fällen ist in dem Konzentrationsbereich, der durch die Lösungen abgedeckt wird, eine lineare Abhängigkeit der spektroskopischen Daten von der Konzentration gegeben, wie nach dem Lambert-Beerschen Gesetz auch zu erwarten ist. Weiterhin ist zu erkennen, dass für $c_{\text{DCM}, \text{th}} = 0$ der Blindwert bei Auswertung von A_{1265}^b deutlich höher als Null ist. Die entsprechenden Kalibrierfunktionen sind in Tab. 33 gegeben.

Tab. 33: Kalibrierfunktionen $y = a_0 + a_1 \cdot x$ (bestimmt mit der MLFR-Methode) bei Auftragung der spektroskopischen Daten gegen $c_{\text{DCM}, \text{th}}$

Auswertung von:	a_0	$u(a_0)$	a_1	$u(a_1)$
E_{1265}^b	0.037	0.004	0.471	0.005
E_{1265}^{Diff}	0.020	0.008	0.471	0.008
A_{1265}^b	1.59	0.05	3.55	0.05
A_{1265}^{Diff}	0.03	0.06	3.63	0.07

Bei Auswertung der Extinktion E_{1265}^b kann der Extinktionskoeffizient aus der Steigung der Kalibrierfunktion a_1 und der Schichtdicke der Küvette d gemäß $\varepsilon_{1265}^b = (a_1 / d)$ und dessen Unsicherheit aus den Unsicherheitsbeiträgen der Steigung $u(a_1)$ und der Schichtdicke $u(d)$ gemäß $u(\varepsilon_{1265}^b) = \sqrt{(u(a_1) / a_1)^2 + (u(d) / d)^2}$ berechnet werden. Für α_{1265}^b und $u(\alpha_{1265}^b)$ gelten die Gleichungen entsprechend.

Bei Auftragung der Extinktion E_{1265}^b und der Bandenfläche A_{1265}^b gegen $c_{\text{DCM}, \text{IR}}$ werden folgende Werte erhalten ($u(d) / d = 0.014$, s. Abschnitt 4.7.2):

1. $\varepsilon_{1265}^b = (161 \pm 3) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [Standardwert: $(108 \pm 1) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
2. $\alpha_{1265}^b = (1212 \pm 24) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ [Standardwert: $(1126 \pm 8) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]

Wie bereits aus den Steigungen der Testfunktionen zu erkennen ist, zeigt auch der Vergleich der aus den Steigungen der Kalibrierfunktionen berechneten Werte mit den in Tab. 17 gegebenen Standardwerten für ε_{1265}^b und α_{1265}^b , dass sich der Extinktionskoeffizient und der integrale Extinktionskoeffizient der $\omega(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethans in den Lösungen systematisch von denen des reinen Dichlormethans unterscheiden. Diese Abweichungen können nicht durch eine unzureichende Auflösung erklärt werden, da auch bei Messungen mit höheren Auflösungen Abweichungen auftreten, die in der gleichen Größenordnung liegen. Die bei einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} erhaltenen Werte sind: $\varepsilon_{1265}^b = (158 \pm 3) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $\alpha_{1265}^b = (1187 \pm 25) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ursache für diese Abweichungen können intermolekulare Wechselwirkungen sein, die zwischen dem Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff und Dichlormethan oder zwischen den Dichlormethan-Molekülen untereinander bestehen und einen konzentrationsabhängigen Einfluss auf den Extinktionskoeffizienten der $\omega(\text{CH}_2)$ -Bande haben.

Um zu überprüfen, mit welcher Genauigkeit der Gehalt von Dichlormethan in den Lösungen bestimmt werden kann, wenn eine eigene Kalibrierung durchgeführt wird, wurde anhand der vorhandenen Daten eine Kreuzvalidierung durchgeführt. Die Ergebnisse, die bei Auswertung der Extinktion E_{1265}^b erhalten werden, sind in Tab. 34 zusammengefasst. Die Unsicherheiten der IR-spektroskopisch bestimmten Konzentrationen liegen zwischen 1.1 und 1.3 %. Die relativen Abweichungen zu $c_{\text{DCM, th}}$ liegen zwischen 0.2 und 1.4 % und sind statistisch nicht signifikant. Bei Auswertung von A_{1265}^b , E_{1265}^{Diff} und A_{1265}^{Diff} werden ähnliche Ergebnisse erhalten wie die in Tab. 34 angegebenen.

Tab. 34: Aus der Extinktion E_{1265}^b bestimmte Konzentration nach Kalibrierung des Verfahrens

Testprobe (Lösung)	Kalibrierproben (Lösungen)	$c_{\text{DCM, IR}}$ in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c_{\text{DCM, th}}$ in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	rel. Abweichung von $c_{\text{DCM, th}}$ in %
2	1, 3, 4, 5, 6, 7	0.614 ± 0.008	0.608 ± 0.0005	0.98
3	1, 2, 4, 5, 6, 7	0.793 ± 0.009	0.782 ± 0.0006	1.39
4	1, 2, 3, 5, 6, 7	0.943 ± 0.012	0.940 ± 0.0008	0.32
5	1, 2, 3, 4, 6, 7	1.089 ± 0.014	1.098 ± 0.0009	0.83
6	1, 2, 3, 4, 5, 7	1.235 ± 0.015	1.238 ± 0.0010	0.24

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass bei Verwendung tabellierter Extinktionskoeffizienten reiner Flüssigkeiten für quantitative Bestimmungen hohe systematische Abweichungen zum tatsächlichen Gehalt auftreten können. Wichtige Voraussetzungen, die erfüllt sein müssen, um ein solches Verfahren, das keine Kalibrierung erfordert und einem Absolutverfahren entspricht, anwenden zu können, sind:

1. Die Messbedingungen müssen so gewählt sein, dass die Extinktionskoeffizienten des reinen Analyten im Rahmen der Messunsicherheit reproduziert werden können.
2. Intermolekulare Wechselwirkungen in den Lösungen dürfen nur einen sehr schwachen Einfluss auf die Extinktionskoeffizienten der ausgewählten Bande haben. Dies kann zum Teil durch die Wahl des Lösungsmittels und der auszuwertenden Bande gesteuert werden.
3. Bei der Auswertung der Spektren müssen Absorptionen des Lösungsmittels (oder anderer Bestandteile) berücksichtigt, ggf. kompensiert werden.

Insbesondere um zu überprüfen, inwieweit die beiden zuerst genannten Punkte erfüllt sind, ist eine Validierung des Verfahrens unumgänglich. Eine höhere Genauigkeit bei quantitativen Bestimmungen ist zu erwarten, wenn eine eigene Kalibrierung vorgenommen wird, wie am Beispiel der quantitativen Bestimmung von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff gezeigt werden konnte.

5 Anwendung der KBr-Pressstechnik

Von der Anwendung der KBr-Pressstechnik bei der quantitativen Bestimmung fester Analyten wird in vielen Lehrbüchern wegen der hohen Unsicherheiten, die vor allem auf den Einfluss der Partikelgröße und der Inhomogenität der Presslinge zurückzuführen sind, abgeraten. Eine Reihe weiterer Faktoren, die auch bei der rein qualitativen Interpretation von Spektren beachtet werden müssen, wie z.B. eine chemische Reaktion des Analyten mit dem Einbettungsmittel oder mit adsorbiertem Wasser, die Änderung der Kristallstruktur und der Ionenaustausch werden in Arbeiten von G. Duyckaerts [68] sowie O. Y. Ataman und H. B. Mark, Jr. [69] diskutiert.

Die Verwendung von tabellierten Extinktionskoeffizienten für quantitative Bestimmungen in einem Absolutverfahren wie z.B. bei der Bestimmung des Wassergehaltes in Gläsern (vgl. Kapitel 3) ist wegen dieser probenspezifischen Einflussgrößen nicht durchführbar. Für die quantitative Bestimmung fester Proben in KBr-Presslingen ist grundsätzlich eine Kalibrierung erforderlich.

Dass die KBr-Pressstechnik trotz der damit verbundenen Schwierigkeiten erfolgreich bei quantitativen Bestimmungen angewendet werden kann, wird durch zahlreiche, in der Fachliteratur publizierte Analyseverfahren, in denen diese Technik eingesetzt wird, dokumentiert. Beispiele sind die quantitative Bestimmung von Heroin und Kokain [70], von Koffein in pharmazeutischen Produkten [71], von Dodecylbenzolsulfonat und Tripolyphosphaten in Reinigungsmitteln [72], von Carbonat in Carbonat-Apatiten [73] und in Zement [74]. Im Bereich der Asbestanalytik hat die IR-Spektroskopie gegenüber anderen Verfahren den entscheidenden Vorteil, dass anhand des IR-Spektrums eine qualitative Unterscheidung von Asbest zu anderen natürlichen Silikaten und *gleichzeitig* die selektive Bestimmung des Asbestgehaltes möglich ist. Vom Fachausschuß „Chemie“ des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG) in Deutschland ist ein IR-spektroskopisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Chrysotilasbest und anderer Asbestarten publiziert worden [75]. Da auch die drei Modifikationen des Calciumcarbonats (Calcit, Vaterit und Aragonit) im IR-Spektrum charakteristische Unterschiede aufweisen, kann eine selektive Gehaltsbestimmung einzelner Modifikationen in Mischungen von zwei oder aller drei Modifikationen durchgeführt werden [76] [77].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die bei Anwendung der KBr-Pressstechnik auftretenden Unsicherheiten beispielhaft für die quantitative Bestimmung von Calciumcarbonat näher untersucht. Drei Proben mit unterschiedlichen mittleren Partikeldurchmessern standen für diese Untersuchungen zur Verfügung (Tab. 35). In Abb. 47 sind die Partikelgrößenverteilungen der drei Proben und in Abb. 48 das Extinktionsspektrum der Probe C dargestellt. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse beschrieben, die durch

Auswertung der basislinienkorrigierten Extinktion E_{876}^b der $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ -Bande, die im Spektrum von Calciumcarbonat bei ca. 876 cm^{-1} liegt, erhalten wurden. Für die Kalibrierung und für die Gehaltsbestimmungen wurde zusätzlich die Fläche oberhalb der Basislinie A_{876}^b ausgewertet. Für die Basislinienkorrektur wurde eine lineare Basislinie mit zwei Stützpunkten bei 915 cm^{-1} und 825 cm^{-1} verwendet.

Tab. 35: Calciumcarbonat-Proben mit unterschiedlichen Partikelgrößen¹⁶

Probe	Hersteller	Artikel-Nr.	mittlerer Partikel-durchmesser in μm
A	ABCR (Karlsruhe)	CA-5101	1.2 μm
B	Merck (Darmstadt)	102.066	11 μm
C	Merck (Darmstadt)	102.069	1.6 μm

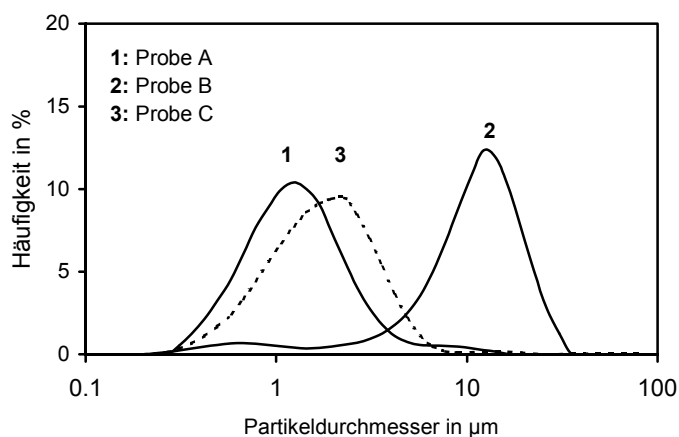


Abb. 47: Partikelgrößenverteilungen in den verschiedenen Calciumcarbonat-Proben

5.1 Herstellung der KBr-Presslinge

Für die Herstellung eines Presslings mit 13 mm Durchmesser werden zwischen 0.2 und 0.6 mg Calciumcarbonat und ca. 400 mg Kaliumbromid (Merck, Artikel-Nr. 102.907) eingewogen. Für Presslinge mit 20 mm Durchmesser werden etwa die doppelten Mengen eingesetzt. Um die Partikelgröße des Analyten zu verkleinern, werden die Proben im allgemeinen in reiner Form gemahlen und anschließend mit dem Kaliumbromid vermischt. Das Mahlen erfolgt in einer Kugelschwingmühle mit

¹⁶ Die Partikelgrößenbestimmungen erfolgten im Labor V.42 der BAM mit Hilfe des Mastersizer S der Fa. Malvern Instruments GmbH (Herrenberg). Das Verfahren beruht auf Streuung von Laserlicht an den Partikeln.

Mahlschalen und einer Kugel aus Edelstahl. Die Mischung wird in ein evakuierbares Presswerkzeug gegeben und mit einer hydraulischen Presse bei laufender Vakuumpumpe und einem Druck von 0.6 GPa zu einer Tablette gepresst. Nach 1 min wird der fertige Pressling entnommen. Die Schichtdicke der Presslinge beträgt etwa 1 mm.

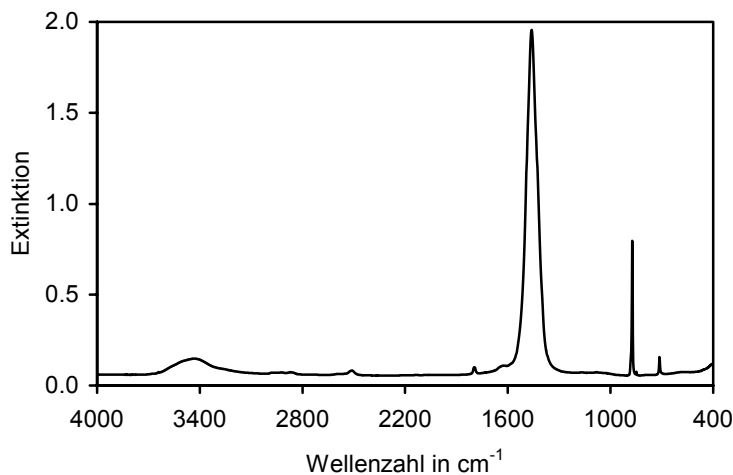


Abb. 48: Übersichtsspektrum von Calciumcarbonat in KBr (Probe C, $w_{\text{CaCO}_3} = 0.90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

5.2 Einfluss der Partikelgröße

Die räumlichen Dimensionen der einzelnen absorbierenden Partikel haben einen wesentlichen Einfluss auf die Spektren. Sind die Partikelgrößen deutlich kleiner als die Wellenlänge der einfallenden IR-Strahlung, treten nur sehr schwache Störungen im Spektrum auf. Mit zunehmender Partikelgröße nehmen die Strahlungsverluste durch Streuung zu und die Basislinie fällt im Transmissionsspektrum von niedrigen nach höheren Wellenzahlen ab. Bei Partikeln mit sehr großem Durchmesser erfolgt eine vollständige Absorption der IR-Strahlung bereits in den äußeren Schichten der Partikel. Die inneren Schichten tragen dann zwar zum gesamten Massenanteil im Pressling bei, aber nicht mehr zur Gesamtabsorption aller Partikel. Direkt dahinter befindliche Partikel werden ebenfalls nicht mehr erfasst, auch wenn ihre Partikeldurchmesser ausreichend klein sind.

In der Praxis wird in KBr-Presslingen eine Verteilung zwischen ausreichend kleinen und unter Umständen sehr großen Partikeln vorliegen. Die Intensität einer Absorptionsbande im Spektrum ist daher entsprechend der Anzahl und der räumlichen Dimensionen der großen Partikel zu niedrig [78] [79]. In Spektren von Calcit-Proben, die unterschiedliche mittlere Partikeldurchmesser aufweisen, sind diese Effekte deutlich zu erkennen (Abb. 49). Experimentelle und theoretische Untersuchungen haben gezeigt, dass die

aufgrund der wahren Extinktionskoeffizienten tatsächlich zu erwartenden Transmissionswerte in den Spektren von Calcit erst bei Partikeldurchmessern unter $1.0\ \mu\text{m}$ erreicht werden [80] [81] [82].

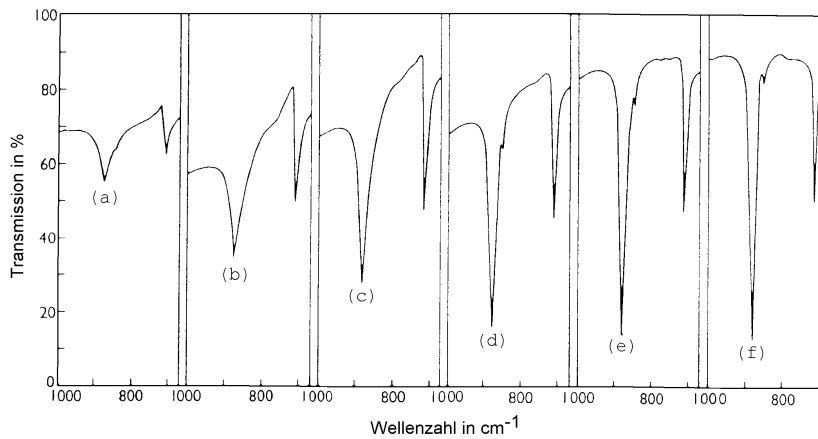


Abb. 49: Ausschnitt aus den Transmissionspektren von Calcit in KBr mit unterschiedlichen mittleren Partikeldurchmessern: a) $55\ \mu\text{m}$, b) $40\ \mu\text{m}$, c) $23\ \mu\text{m}$, d) $14.7\ \mu\text{m}$, e) $5\ \mu\text{m}$ und f) $2.1\ \mu\text{m}$ [80]

Neben der zunehmenden Transmission im Bandenminimum und der Verschiebung der Basislinie in Richtung niedrigerer Transmissionswerte bei größer werdenden Partikeldurchmessern ist in Abb. 49 auch eine zunehmende Verzerrung der Bandenform zu erkennen. Die Flanke auf der kurzwelligen Seite einer Bande ist sehr steil, auf der langwelligen Seite erfolgt ein flacher, langezogener Verlauf. Ursache hierfür sind optische Effekte, die sich auf die Streuung an den Partikeln zurückführen lassen. Das Ausmaß dieser Verzerrung hängt neben der Partikelgröße auch vom Unterschied der Brechungsindizes zwischen Probe und Kaliumbromid ab. Da alle Substanzen im Bereich starker Absorptionsbanden anomale Dispersion zeigen, sind die Differenzen in den Flanken einer Bande unterschiedlich groß, und es kommt zu einer asymmetrischen Bandenform. Das Abflachen der Basislinie infolge der Streuung und die Verzerrung der Bandenform werden als „Christiansen-Effekt“ bezeichnet.

Durch das Mahlen der Probe sollen die Partikelgrößen so weit verringert werden, bis die beschriebenen Störungen nicht mehr auftreten. Die Effektivität des Mahlprozesses kann dabei durch die Mahldauer und das Mischungsverhältnis zwischen Probe und Kaliumbromid beeinflusst werden. Um geeignete Bedingungen festlegen zu können, wurde der Einfluss der Mahldauer auf die Spektren zweier Calciumcarbonat-Proben untersucht.

Wird das Calciumcarbonat als reine Substanz gemahlen, so beobachtet man im Spektrum bereits nach wenigen Sekunden Mahldauer ein Maximum der Extinktion E_{876}^b

(Abb. 50a und Abb. 51a)¹⁷. Längeres Mahlen über diesen Punkt hinaus führt zu einer kontinuierlichen Abnahme der Extinktion. Ursache hierfür können eine einsetzende Agglomeration oder eine Zerstörung der Kristallstruktur sein [83] [84].

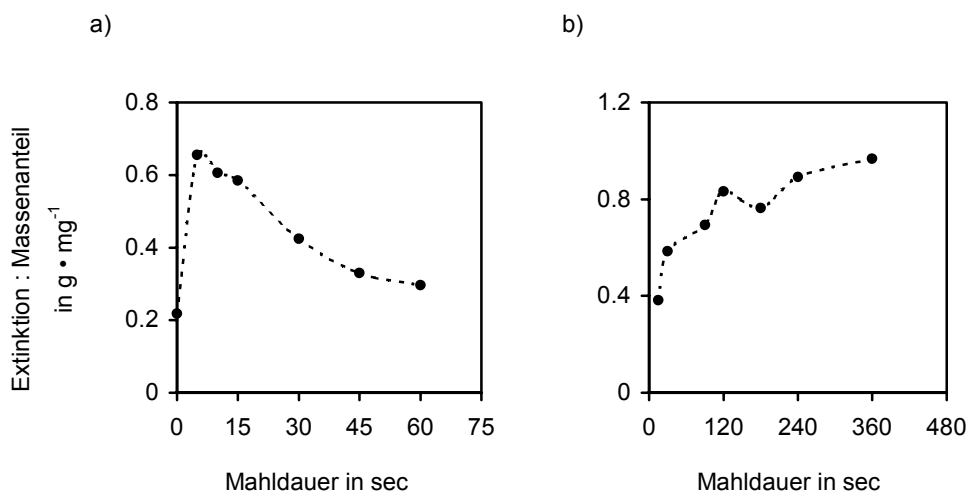


Abb. 50: Einfluss der Mahldauer auf die Extinktion E_{876}^b von Calciumcarbonat (Probe A) in KBr beim Zerkleinern von a) reinem CaCO₃, b) CaCO₃ mit KBr (Mischungsverhältnis ca. 1 : 1000)

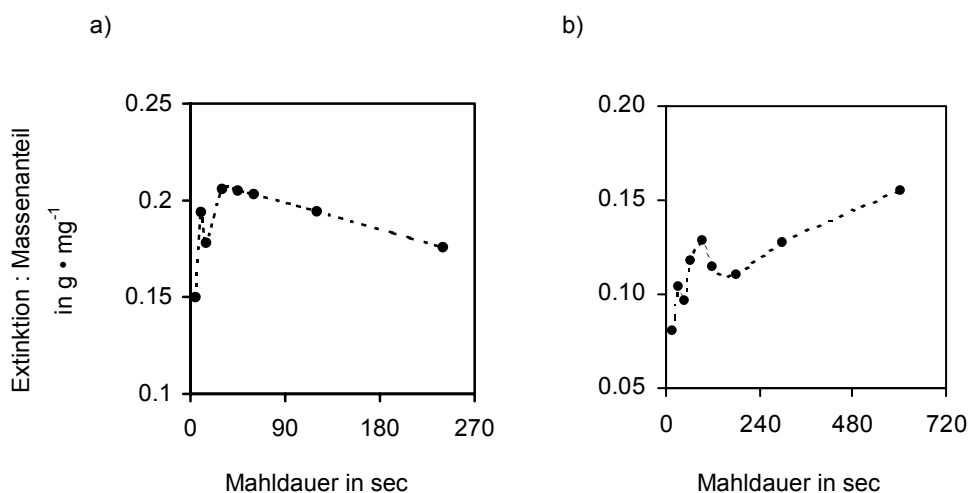


Abb. 51: Einfluss der Mahldauer auf die Extinktion E_{876}^b von Calciumcarbonat (Probe B) in KBr beim Zerkleinern von a) reinem CaCO₃, b) CaCO₃ mit KBr (Mischungsverhältnis ca. 1 : 1000)

Wird eine Mischung aus Calciumcarbonat und Kaliumbromid gemahlen, so erhält man bei beiden Proben eine stetige Zunahme der Extinktion (Abb. 50b und Abb. 51b), so wie es infolge kleiner werdender Partikelgrößen auch zu erwarten ist. Durch sehr langes Mahlen wird die Oberfläche des Kaliumbromid deutlich vergrößert. Da dieses

¹⁷ Anstelle von E_{876}^b wurde der Quotient Extinktion : Massenanteil gegen die Mahldauer aufgetragen, um die Unterschiede der Massenanteile an Calciumcarbonat zu berücksichtigen.

hygroskopisch ist, kann das sehr fein gemahlene Pulver sehr viel mehr Luftfeuchtigkeit adsorbieren als das ungemahlene, und es kommt zu einer Trübung des Presslings¹⁸. Die Folge ist eine starke Basislinienverschiebung nach höheren Wellenzahlen. Wegen dieser Störung ist es nicht sinnvoll, die Mahldauer so weit zu erhöhen, bis die Extinktion einen Grenzwert erreicht. Zudem muss mit einem stärkerem Abrieb der Mahlkugel und -schalen gerechnet werden. Der Vergleich von Abb. 50 mit Abb. 51 zeigt, dass die Extinktionswerte der Probe B nicht mit denen der Probe A zu einer Übereinstimmung gebracht werden konnten.

5.3 Einfluss der Homogenität

Bei Anwendung der KBr-Pressetechnik kann die völlig gleichmäßige Verteilung der absorbierenden Partikel im Pressling nicht vorausgesetzt werden. Der in der Praxis vorherrschende Fall wird sein, dass die Probe im gesamten Pressling verteilt, die Verteilung aber inhomogen ist. Weiterhin sind geringe Unterschiede der an verschiedenen Positionen des Presslings gemessenen Schichtdicke zu erwarten.

Bei Wahl der größten Aperturblende am IFS66v beträgt der Durchmesser der durchstrahlten Probenfläche maximal 12 mm. Wegen der räumlichen Dimensionen der Strahlungsquelle wird diese Aperturblende nicht vollständig ausgeleuchtet. Der maximale Strahldurchmesser liegt zwischen 8 und 10 mm. Bei den üblichen Durchmessern eines Presslings von 13 oder 20 mm kann also nicht davon ausgegangen werden, dass die bei Durchstrahlen einer Teilfläche des Presslings gemessene Extinktion mit dem Wert übereinstimmt, der aufgrund des Gehaltes an Probe zu erwarten ist.

In gleicher Weise wie beim NPL-Standard wurde bei zahlreichen Presslingen die Homogenität IR-mikroskopisch untersucht (vgl. Abschnitt 3.2.4). In Abb. 52 ist das Ergebnis für einen Pressling mit einem Massenanteil $w_{\text{CaCO}_3} = 0.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ gezeigt.

Deutlich zu erkennen ist ein Gefälle innerhalb der abgerasterten Fläche, das die Inhomogenität dieses Presslings belegt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für andere Presslinge erhalten.

Da im Spektrometer durch die Verwendung von Blenden mit deutlich höherem Durchmesser als am IR-Mikroskop eine Mittelung über größere durchstrahlte Bereiche erfolgt, wurde die Homogenität zusätzlich am Spektrometer untersucht, indem die

¹⁸ Um Störungen durch die Luftfeuchtigkeit zu verringern, ist es in Spezialfällen - insbesondere dann, wenn die Probe stark hygroskopisch ist - empfehlenswert, das Mahlen und das Umfüllen der gemahlenden Substanz in das Presswerkzeug in einer Glove-Box unter Schutzgasatmosphäre durchzuführen [85]. Für den Bereich der Routineanalytik ist diese Vorgehensweise wegen dem damit verbundenen Aufwand ungeeignet.

Extinktion E_{876}^b an sechs verschiedenen Positionen auf dem Pressling jeweils sechs mal bestimmt wurde. Der Strahldurchmesser wurde durch eine Blende auf 0.3 mm auf der Probenoberfläche begrenzt. Die Messungen erfolgten in der Reihenfolge Position 1 bis 6, 1 bis 6 usw. Die Mittelwerte und die Standardabweichungen für einen Pressling mit $w_{\text{CaCO}_3} = 0.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ sind in Tab. 36 gegeben.

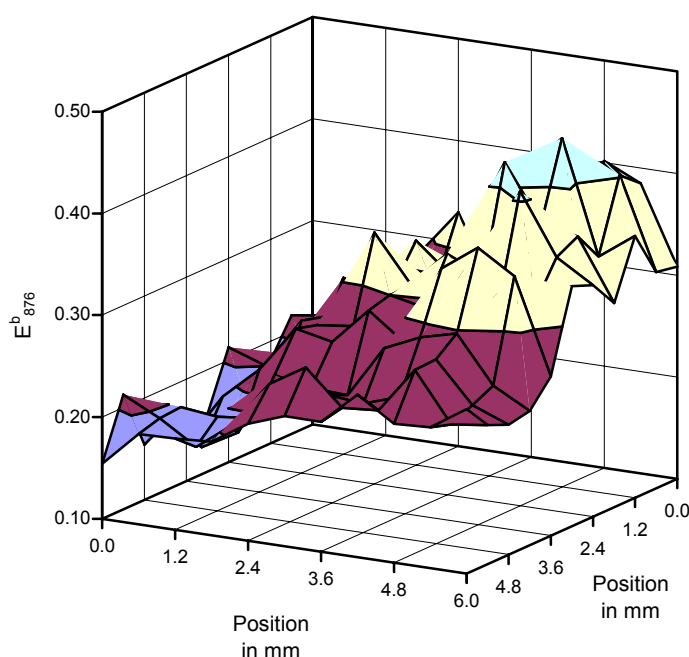


Abb. 52: Auftragung der IR-mikroskopisch gemessenen Extinktion E_{876}^b von Calciumcarbonat in KBr (Probe A, $w_{\text{CaCO}_3} = 0.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) gegen die Probenposition (Raster: 11x11, Punktabstand: 0.6 mm, Strahldurchmesser: 0.03 mm auf der Probenoberfläche)

Tab. 36: An verschiedenen Positionen eines CaCO_3 -Presslings gemessene Extinktion E_{876}^b (Probe A, $w_{\text{CaCO}_3} = 0.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Strahldurchmesser: 3 mm auf der Probenoberfläche)

Position	1	2	3	4	5	6
E_{876}^b ^{a)}	0.496	0.519	0.600	0.663	0.716	0.766
rel. Standard-abweichung in %	0.43	0.95	0.95	0.43	0.41	0.30

^{a)} Mittelwert aus sechs Einzelmessungen

Als relative Standardabweichung bei der Bestimmung von E_{876}^b an einer Position wurde ein Wert von durchschnittlich 0.6 % erhalten. Die maximale Abweichung zum Mittelwert über alle Positionen, der 0.626 beträgt, liegt bei ca. 20 %. Diese Ergebnisse dokumentieren die extremen Inhomogenitäten, die in einem KBr-Pressling auftreten können. Die an verschiedenen Positionen des Presslings gemessenen Schichtdicken

streuen um maximal ± 0.02 mm, also um ± 2 % bei einer Schichtdicke von 1 mm. Die Inhomogenität wird also fast ausschließlich durch eine ungleichmäßige Verteilung der Probe im Pressling verursacht und muss bei der Festlegung der Messbedingungen berücksichtigt werden.

5.4 Messbedingungen für quantitative Bestimmungen von Calciumcarbonat

Die für die Bestimmung wahrer Extinktionskoeffizienten erforderlichen Partikelgrößen werden in der Praxis nur schwer zu erreichen sein. In einem kalibrierten Analyseverfahren spielt dies keine Rolle, sofern die Partikelgrößen in einem Bereich liegen, in dem quantitative Messungen noch möglich sind. Entscheidend in einem kalibrierten Analyseverfahren ist vor allem die Reproduzierbarkeit des gesamten Verfahrens. Als Erfahrungswert für noch akzeptable Partikelgrößen gilt eine obere Grenze von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$. Für die Herstellung der Presslinge wird folgende Vorgehensweise festgelegt: 5 sec Mahlen einer Mischung von Calciumcarbonat und 20 mg Kaliumbromid, Zugabe von weiterem Kaliumbromid auf eine Gesamtmenge von ca. 400 mg, 2 min mischen in der Schwingmühle (ohne Mahlkugel!) und 30 sec Mahlen. Anschließend erfolgt das Pressen zu einer Tablette.

Um zu einem Wert für die Extinktion E_{876}^b bzw. die Bandenfläche A_{876}^b zu kommen, der dem tatsächlichen Gehalt an Calciumcarbonat entspricht, ist es wegen der Inhomogenität der Presslinge erforderlich, die gesamte Probenmenge im Pressling bei der Aufnahme des Spektrums zu erfassen. Da am IFS66v ausreichend hohe Strahldurchmesser nicht eingestellt werden können, werden Presslinge mit 13 mm Durchmesser hergestellt und an drei Positionen (s. Abb. 53) mit einem Aperturdurchmesser von 8 mm Spektren der Probe gemessen. Anschließend werden E_{876}^b und A_{876}^b aus den Spektren bestimmt und die jeweils drei Werte gemittelt.

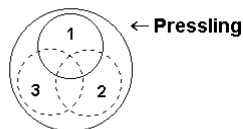


Abb. 53: Anordnung der drei Messpositionen auf einem 13 mm-Pressling bei quantitativen Untersuchungen (Strahldurchmesser: 8 mm auf der Probenoberfläche)

Die Aufnahme der Spektren erfolgt am IFS66v mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite der $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ -Bande beträgt 5 bis 6 cm^{-1} . Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz infolge zu niedriger Auflösung sind bei Verwendung der Trapezfunktion für die Apodisation nicht zu erwarten (vgl. Abschnitt 4.2.1). Da die Phasenfehler sehr viel geringer als die probenspezifischen Unsicherheiten sind, ist die Akquisition

einseitiger Interferogramme und die Verwendung der Mertz-Phasenkorrektur mit einer Phasenauflösung von 64 cm^{-1} ausreichend (vgl. Abschnitt 4.2.2). Eine Zusammenstellung aller Geräteeinstellungen ist im Anhang in Abschnitt 7.1 gegeben.

5.5 Kalibrierung und Unsicherheitsbetrachtung

Für die quantitative Bestimmung von Calciumcarbonat wurde eine Kalibrierung durchgeführt und im Anschluss daran das Verfahren mit Hilfe von Mischungen bekannter Zusammensetzung bezüglich seiner Richtigkeit überprüft. Für die Auswertung der Kalibrier- und Testdatensätze wurde das in Abschnitt 4.7.4 beschriebene Programm `b_least`, in dem die Unsicherheiten der Eingangsgrößen (Massenanteil w_{CaCO_3} , Extinktion E_{876}^b und Bandenfläche A_{876}^b) bei der Berechnung von Analyse- oder Kalibrierfunktionen berücksichtigt werden, verwendet.

5.5.1 Unsicherheit der Eingangsgrößen

Der Massenanteil an Calciumcarbonat in den Kalibrier- und Testmischungen wird aus den Einwaagen m_{CaCO_3} und m_{KBr} nach folgender Gleichung berechnet:

$$(5.1) \quad w_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{KBr}}}$$

Für die Unsicherheit des Massenteils gilt:

$$(5.2) \quad u(w_{\text{CaCO}_3}) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_{\text{CaCO}_3}}{\partial m_{\text{CaCO}_3}}\right)^2 \cdot u^2(m_{\text{CaCO}_3}) + \left(\frac{\partial w_{\text{CaCO}_3}}{\partial m_{\text{KBr}}}\right)^2 \cdot u^2(m_{\text{KBr}})}$$

Da die Unsicherheiten der Einwaagen gleich groß sind und $m_{\text{CaCO}_3} \ll m_{\text{KBr}}$ erhält man für die Unsicherheit des Massenanteils:

$$(5.3) \quad u(w_{\text{CaCO}_3}) \approx \frac{m_{\text{KBr}}}{(m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{KBr}})^2} \cdot u(m)$$

Die Genauigkeit der Waage wurde mit einem geeichten Gewichtsstück der Masse 1 g überprüft. Die maximale Abweichung Δm_{max} vom geeichten Wert betrug bei sechs Messungen 0.01 mg. Als Standardabweichung wurde ein Wert von 0.0098 mg erhalten.

Die Unsicherheit der Wägung, die gemäß $u(m) = \sqrt{u_{\text{Stabw}}^2(m) + (2/3) \cdot \Delta m_{\text{max}}^2}$ berechnet wird (vgl. Abschnitt 4.7.3), beträgt damit 0.013 mg. Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (5.3) ergibt als Unsicherheit der Massenanteils $u(w_{\text{CaCO}_3})$ einen Wert von $0.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Für die relative Unsicherheit der Extinktion E_{876}^b wurde ein konstanter Wert von 13 % und der Bandenfläche A_{876}^b von 7 % angenommen (s. Abschnitt 5.5.3).

5.5.2 Kalibrierung des Verfahrens

Für die Kalibrierung wurden aus der Probe A (ABCR CA-5101, mittlerer Partikeldurchmesser = 1.2 μm) KBr-Presslinge mit Massenanteilen w_{CaCO_3} zwischen 0.33 und 1.44 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ hergestellt. Mit in den Kalibrierdatensatz aufgenommen wurde der Blindwert, der durch Messen von KBr-Presslingen ohne Probe ermittelt wurde. Die Massenanteile, die Extinktion E_{876}^b und die Bandenfläche A_{876}^b sind zusammen mit den gemäß Abschnitt 5.5.1 berechneten Unsicherheiten in Tab. 37 gegeben. In Abb. 54 sind die Extinktion E_{876}^b und die Bandenfläche A_{876}^b gegen den Massenanteil w_{CaCO_3} aufgetragen. Die Kalibrierfunktionen sind in Tab. 38 gegeben.

Tab. 37: Massenanteile (in $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), Extinktionen E_{876}^b und Bandenflächen A_{876}^b (in cm^{-1}) von Calciumcarbonat (Probe A) in KBr

w_{CaCO_3}	E_{876}^b	A_{876}^b	w_{CaCO_3}	E_{876}^b	A_{876}^b
0.000 ^{a)}	$10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	-0.02 ± 0.005	1.09 ± 0.03	0.90 ± 0.12	7.44 ± 0.52
0.33 ± 0.03	0.26 ± 0.03	1.91 ± 0.13	1.10 ± 0.03	0.80 ± 0.10	6.64 ± 0.46
0.49 ± 0.03	0.39 ± 0.05	3.07 ± 0.21	1.15 ± 0.03	0.88 ± 0.11	6.75 ± 0.47
0.60 ± 0.03	0.40 ± 0.05	3.42 ± 0.24	1.28 ± 0.03	0.98 ± 0.13	8.05 ± 0.56
0.82 ± 0.03	0.71 ± 0.09	5.55 ± 0.39	1.30 ± 0.03	0.87 ± 0.11	6.98 ± 0.49
0.84 ± 0.03	0.73 ± 0.10	5.74 ± 0.40	1.37 ± 0.03	0.93 ± 0.12	8.07 ± 0.56
0.89 ± 0.03	0.59 ± 0.08	4.94 ± 0.35	1.40 ± 0.03	1.08 ± 0.14	8.96 ± 0.63
0.96 ± 0.03	0.65 ± 0.08	5.27 ± 0.37	1.42 ± 0.03	1.13 ± 0.15	9.59 ± 0.67
1.05 ± 0.03	0.84 ± 0.11	7.17 ± 0.50	1.44 ± 0.03	1.06 ± 0.14	8.87 ± 0.62
1.07 ± 0.03	0.79 ± 0.10	6.36 ± 0.45			

^{a)} KBr-Pressling ohne Probe. Für die Berechnung der Kalibrierfunktion mit dem Programm b_least wurde als Unsicherheit des Massenanteils ein (willkürlicher) Wert von 0.001 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ eingesetzt. Die Unsicherheiten der Extinktion und der Bandenfläche wurden als Präzision der Messungen bestimmt.

Tab. 38: Kalibrierfunktionen $y = a_0 + a_1 \cdot x$ (bestimmt mit der MLFR-Methode) für die quantitative Bestimmung von Calciumcarbonat

Auswertung von:	a_0	$u(a_0)$	a_1	$u(a_1)$
E_{876}^b	0.0001	0.0007	0.744	0.024
A_{876}^b	-0.017	0.008	6.13	0.11

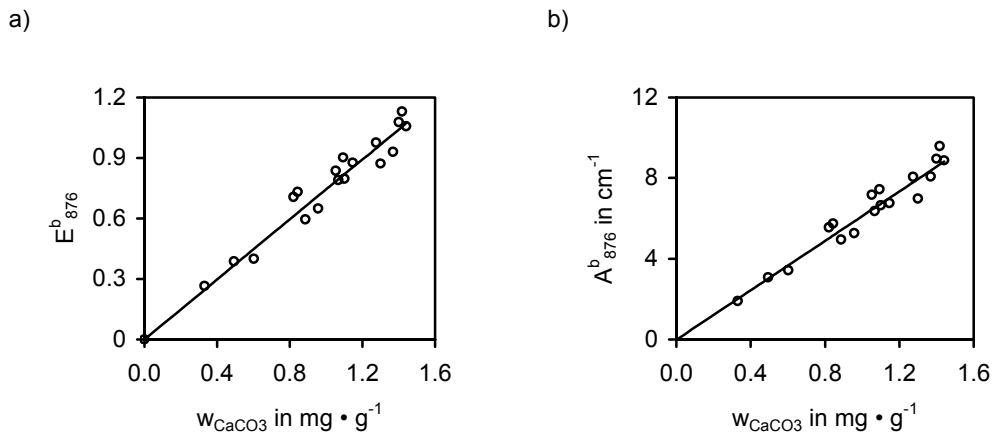


Abb. 54: Auftragung von a) E^b_{876} und b) A^b_{876} gegen den Massenanteil von Calciumcarbonat (Probe A) in KBr (Werte aus Tab. 37)

5.5.3 Richtigkeitskontrolle

Um das Verfahren bezüglich seiner Richtigkeit zu überprüfen, wurden Testmischungen aus Probe C (Merck 102.069, mittlerer Partikeldurchmesser = $1.6 \mu\text{m}$) hergestellt und der Gehalt an Calciumcarbonat spektroskopisch über die Umkehrung der Kalibrierfunktionen bestimmt. Ein Vergleich der spektroskopisch ermittelten Massenanteile $w_{\text{CaCO}_3, \text{IR}}$ mit den gravimetrischen Werten $w_{\text{CaCO}_3, \text{gravimetr.}}$ aus der Einwaage zeigt, ob das Verfahren richtige Aussagen über den Gehalt an Calciumcarbonat in Proben unbekannter Zusammensetzung liefert. Die gravimetrisch und spektroskopisch ermittelten Massenanteile, die Extinktionen E^b_{876} und die Bandenflächen A^b_{876} in den Spektren der Testmischungen sind in Tab. 39 zusammengefasst.

Eine Auftragung von $w_{\text{CaCO}_3, \text{IR}}$ gegen $w_{\text{CaCO}_3, \text{gravimetr.}}$ zeigt, dass bei Auswertung der Extinktion E^b_{876} die spektroskopisch bestimmten Massenanteile systematisch zu hoch liegen (Abb. 55). Die Abweichungen von den gravimetrischen Werten betragen bis zu 20 %. Bei Auswertung der Bandenfläche A^b_{876} wird eine deutlich bessere Übereinstimmung gefunden. Die Abweichungen liegen für alle Testmischungen (bis auf die Probe mit $A^b_{876} = 7.63 \text{ cm}^{-1}$) unter 10 %. Durch die Auftragung von $w_{\text{CaCO}_3, \text{IR}}$ gegen $w_{\text{CaCO}_3, \text{gravimetr.}}$ wird im Idealfall eine Funktion $y = b_0 + b_1 \cdot x$ mit $b_0 = 0$ und $b_1 = 1$ erhalten. Um zu testen, ob diese Bedingung von den vorliegenden Daten im Rahmen der Messunsicherheit erfüllt wird, wurden entsprechende Regressionsfunktionen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 40 zusammengefasst.

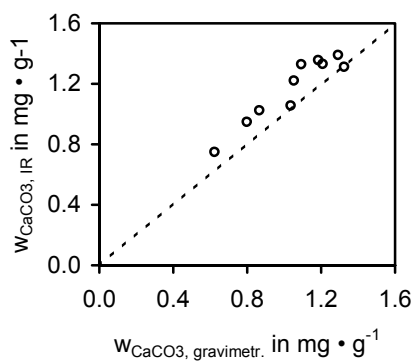
Tab. 39: Extinktion E_{876}^b , Bandenfläche A_{876}^b (in cm^{-1}), spektroskopisch ermittelte und gravimetrische Massenanteile (in $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) von Calciumcarbonat (Probe C) in KBr

Auswertung der Extinktion		Auswertung der Bandenfläche		Einwaage
E_{876}^b	$w_{\text{CaCO}_3, \text{IR}}$	A_{876}^b	$w_{\text{CaCO}_3, \text{IR}}$	$w_{\text{CaCO}_3, \text{gravimetr.}}$
0.56 ± 0.07	0.75 ± 0.10	3.96 ± 0.28	0.65 ± 0.05	0.62 ± 0.03
0.70 ± 0.09	0.95 ± 0.13	4.96 ± 0.35	0.81 ± 0.06	0.80 ± 0.03
0.76 ± 0.10	1.02 ± 0.14	5.46 ± 0.38	0.90 ± 0.06	0.87 ± 0.03
0.78 ± 0.10	1.05 ± 0.14	6.09 ± 0.43	1.00 ± 0.07	1.04 ± 0.03
0.91 ± 0.12	1.22 ± 0.16	6.10 ± 0.43	1.00 ± 0.07	1.05 ± 0.03
0.99 ± 0.13	1.33 ± 0.18	7.63 ± 0.53	1.25 ± 0.09	1.09 ± 0.03
1.01 ± 0.13	1.36 ± 0.18	7.29 ± 0.51	1.19 ± 0.09	1.19 ± 0.03
0.99 ± 0.13	1.33 ± 0.18	7.14 ± 0.50	1.17 ± 0.08	1.21 ± 0.03
1.03 ± 0.13	1.39 ± 0.19	7.77 ± 0.54	1.27 ± 0.09	1.30 ± 0.03
0.98 ± 0.13	1.31 ± 0.18	7.44 ± 0.52	1.22 ± 0.09	1.33 ± 0.03
1.20 ± 0.16	1.62 ± 0.22	9.21 ± 0.64	1.51 ± 0.11	1.43 ± 0.03

Tab. 40: Regressionsfunktionen $y = b_0 + b_1 \cdot x$ (bestimmt mit der MLFR-Methode) bei Auftragung von $w_{\text{CaCO}_3, \text{IR}}$ gegen $w_{\text{CaCO}_3, \text{gravimetr.}}$ für Testmischungen (Probe C)

Auswertung von:	b_0	$u(b_0)$	b_1	$u(b_1)$
E_{876}^b	0.16	0.19	0.96	0.19
A_{876}^b	0.06	0.10	0.94	0.10

a)



b)

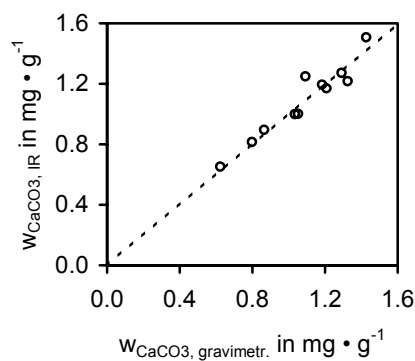


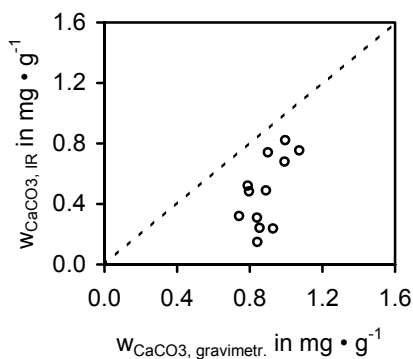
Abb. 55: Auftragung der spektroskopisch ermittelten Massenanteile gegen die gravimetrischen Werte für Testmischungen (Probe C) bei Auswertung von a) E_{876}^b und b) A_{876}^b (Werte aus Tab. 39)

Der Achsenabschnitt b_0 und die Steigung b_1 weichen dann - statistisch gesehen - nicht von den theoretisch zu erwartenden Werten ab, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. $b_0 \in [-t \cdot u(b_0); +t \cdot u(b_0)]$
2. $(b_1 - 1) \in [-t \cdot u(b_1); +t \cdot u(b_1)]$

Der t-Faktor hat für 10 Freiheitsgrade und ein 95% -Vertrauensniveau einen Wert von 2.228. Für die beiden ermittelten Testfunktionen sind damit beide Bedingungen erfüllt.

a)



b)

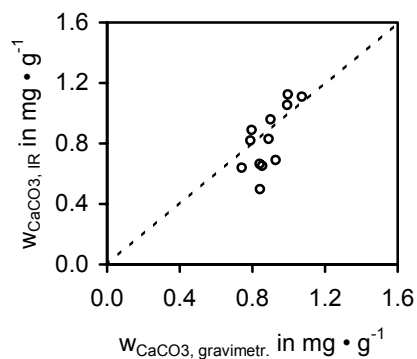


Abb. 56: Auftragung der spektroskopisch ermittelten Massenanteile gegen die gravimetrischen Werte für Testmischungen (Probe B) bei Auswertung von a) E_{876}^b und b) A_{876}^b und unterschiedlichen Mahldauern (Werte aus Tab. 41)

Die Calciumcarbonat-Proben A und C weisen mit 1.2 μm und 1.6 μm ähnliche mittlere Partikeldurchmesser auf. Bei Probe B (Merck 102.066) liegen mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 11 μm deutlich größere Partikel vor. Um den Einfluss der Partikelgröße auf die Gehaltsbestimmung indirekt über die Variation der Mahldauer zu untersuchen, wurden aus Probe B KBr-Presslinge mit unterschiedlicher Mahldauer im ersten Mahlschritt (vgl. Abschnitt 5.4) hergestellt. Die Werte für diese Testmischungen sind in Tab. 41 zusammengefasst. Eine Auftragung von $w_{\text{CaCO}_3, \text{IR}}$ gegen $w_{\text{CaCO}_3, \text{gravimetr.}}$ für die Testmischungen der Probe B ist in Abb. 56 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass bei Auswertung der Extinktion E_{876}^b sehr hohe Abweichungen von den gravimetrischen Werten auftreten. Bei Mahldauern bis etwa 45 sec liegen diese zwischen 60 und 70 %. Durch Erhöhen der Mahldauer wird eine zunehmend bessere Übereinstimmung erhalten. Die Abweichungen liegen bei Mahldauern länger als 150 sec unter 30 %. Eine deutliche Verbesserung tritt ein, wenn anstelle der Extinktion E_{876}^b die Bandenfläche A_{876}^b ausgewertet wird. Bei Mahldauern über 60 sec werden Abweichungen von den gravimetrischen Werten unter 10 % erhalten.

Tab. 41: Extinktion E_{876}^b , Bandenfläche A_{876}^b (in cm^{-1}), spektroskopisch ermittelte und gravimetrische Massenanteile (in $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) von Calciumcarbonat (Probe B) in KBr

Mahldauer	Auswertung der Extinktion		Auswertung der Bandenfläche		Einwaage
in sec	E_{876}^b	$w_{\text{CaCO}_3, \text{IR}}$	A_{876}^b	$w_{\text{CaCO}_3, \text{IR}}$	$w_{\text{CaCO}_3, \text{gravimetr.}}$
5	0.11 ± 0.01	0.15 ± 0.02	3.02 ± 0.21	0.50 ± 0.04	0.84 ± 0.03
10	0.18 ± 0.02	0.24 ± 0.03	4.20 ± 0.29	0.69 ± 0.05	0.93 ± 0.03
15	0.18 ± 0.02	0.24 ± 0.03	3.96 ± 0.28	0.65 ± 0.05	0.86 ± 0.03
30	0.23 ± 0.03	0.31 ± 0.04	4.05 ± 0.28	0.66 ± 0.05	0.84 ± 0.03
45	0.24 ± 0.03	0.32 ± 0.04	3.89 ± 0.27	0.64 ± 0.05	0.74 ± 0.03
60	0.36 ± 0.05	0.48 ± 0.07	5.42 ± 0.38	0.89 ± 0.06	0.80 ± 0.03
75	0.39 ± 0.05	0.52 ± 0.07	4.99 ± 0.35	0.82 ± 0.06	0.79 ± 0.03
90	0.36 ± 0.05	0.49 ± 0.07	5.06 ± 0.35	0.83 ± 0.06	0.89 ± 0.03
120	0.51 ± 0.07	0.68 ± 0.09	6.43 ± 0.45	1.05 ± 0.08	0.99 ± 0.03
150	0.61 ± 0.08	0.82 ± 0.11	6.86 ± 0.48	1.12 ± 0.08	1.00 ± 0.03
180	0.56 ± 0.07	0.75 ± 0.10	6.76 ± 0.47	1.11 ± 0.08	1.07 ± 0.03
210	0.55 ± 0.07	0.74 ± 0.10	5.85 ± 0.41	0.96 ± 0.07	0.90 ± 0.03

Eine Auftragung der nach

$$(5.4) \quad \varepsilon'_{876} = \frac{E_{876}^b}{w_{\text{CaCO}_3} \cdot d}$$

berechneten Extinktionskoeffizienten¹⁹ für alle Kalibrier- und Testmischungen gegen die Halbwertsbreite der $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ -Bande zeigt, dass ein Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht (Abb. 57).

Die niedrigsten Extinktionskoeffizienten und höchsten Halbwertsbreiten wurden bei Probe B und kurzen Mahldauern erhalten. Verringern der Partikelgröße durch längeres Mahlen führt zu einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten (und damit der gemessenen Extinktionen) und gleichzeitig zu einer Abnahme der Halbwertsbreite in Richtung der Werte, die für die Proben A und C erhalten wurden. Die Halbwertsbreite einer Bande kann also als ein ungefähres Maß für die Partikelgröße im Pressling angesehen werden. Eine Übereinstimmung der Partikelgrößen verschiedener Proben kann demnach dann angenommen werden, wenn die Halbwertsbreiten etwa die gleichen Werte aufweisen. Die hohen systematischen Abweichungen der spektroskopisch bestimmten Massenanteile von den gravimetrischen Werten können bei Auswertung der Extinktion E_{876}^b also

¹⁹ Die nach Gl. (5.4) berechneten Extinktionskoeffizienten werden als ε' gekennzeichnet, um diese von den „wahren“ Extinktionskoeffizienten ε zu unterscheiden, die gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz die allein durch die Absorption verursachten Strahlungsverluste beschreiben und daher unabhängig von der Partikelgröße sind.

durch Unterschiede zwischen den Partikelgrößen der Kalibrier- und Testsubstanzen erklärt werden.

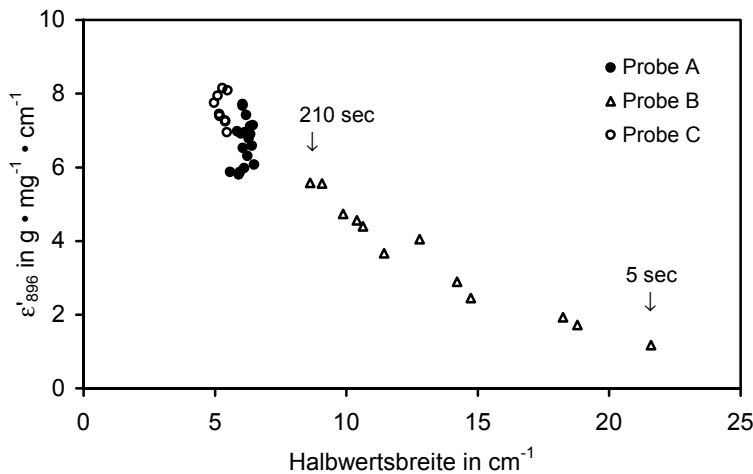


Abb. 57: Auftragung der Extinktionskoeffizienten ϵ'_{896} gegen die Halbwertsbreite der $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ -Bande des Calciumcarbonats

Die Bandenfläche A^b_{876} ist gegenüber Änderungen der Partikelgröße weniger empfindlich, wie die Auftragung der analog Gleichung (5.4) berechneten integralen Extinktionskoeffizienten α'_{876} gegen die Halbwertsbreite der $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ -Bande zeigt (Abb. 58), da die Abnahme des Bandenmaximums zum großen Teil durch die Zunahme der Halbwertsbreite kompensiert wird. Bei Auswertung der Bandenfläche ist also eine bessere Übereinstimmung der gravimetrisch und spektroskopisch bestimmten Massenanteile zu erwarten, was durch die experimentellen Daten auch bestätigt wird.

Anhand der in Abb. 57 und Abb. 58 dargestellten Streuungen von ϵ'_{876} und α'_{876} wird die Unsicherheit dieser Größen, folgendermaßen abgeschätzt: Die Streuung der Werte für die Probe A oder C, also bei Vorliegen der annähernd gleichen Partikelgrößenverteilung in den Presslingen, kann als die Wiederholbarkeit des gesamten Verfahrens aufgefasst werden. Die entsprechende Unsicherheit $u_{WD}(\epsilon)$ (WD = Wiederholbarkeit) enthält sämtliche auf zufällige Streuungen der Messergebnisse beruhende Unsicherheitsbeiträge, die mit dem Herstellen des Presslings (Wägungen, Mahlen, Pressen) und dem Messen des Spektrums verbunden sind und wird als Standardabweichung des mittleren Extinktionskoeffizienten bestimmt. Für Probe A ist $u_{WD}(\epsilon) = 0.61 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Durch 3stündiges Mahlen von Probe B in einer Kugelmühle mit einer Mahlschale und einer Mahlkugel aus Achat wurde eine mittlere Partikelgröße von etwa $2.3 \mu\text{m}$ erreicht²⁰.

²⁰ Längeres Mahlen in der „Achat-Mühle“ hat zu keiner weiteren Verringerung des mittleren Partikeldurchmessers geführt.

Die Halbwertsbreite der $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ -Bande liegt bei dieser Partikelgröße bei etwa 10 cm^{-1} und der Extinktionskoeffizient ϵ'_{876} bei ca. $5.6 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 57). Die systematische Abweichung zu dem Mittelwert der Probe C ($\epsilon'_{876} \approx 7.5 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) kann auf den Unterschied der Partikelgrößen beider Substanzen zurückgeführt werden. Als Unsicherheitsbeitrag wird gemäß $u_{\text{PG}}(\epsilon) = \Delta\epsilon_{\text{PG}} / \sqrt{12}$ (PG = Partikelgröße) ein Wert von $0.55 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ erhalten.

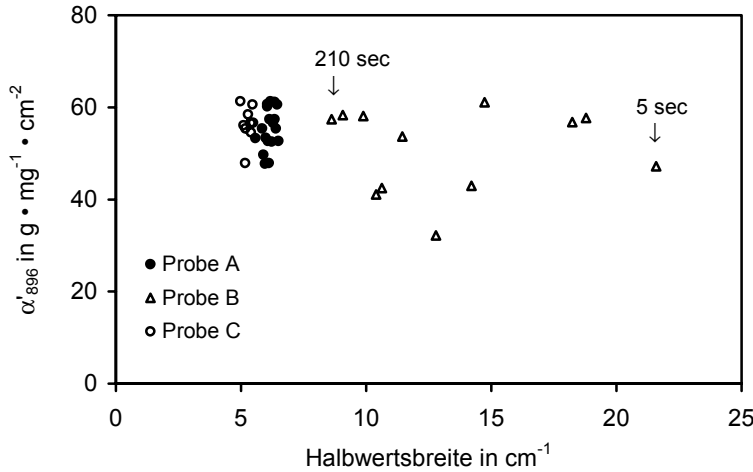


Abb. 58: Auftragung des integralen Extinktionskoeffizienten α'_{876} gegen die Halbwertsbreite der $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ -Bande des Calciumcarbonats

Beide Unsicherheitsbeiträge werden nach folgender Gleichung zur Unsicherheit des Extinktionskoeffizienten kombiniert:

$$(5.5) \quad u(\epsilon'_{876}) = \sqrt{u_{\text{WD}}(\epsilon'_{876})^2 + u_{\text{PG}}(\epsilon'_{876})^2}$$

Einsetzen der Werte für $u_{\text{WD}}(\epsilon)$ und $u_{\text{PG}}(\epsilon)$ ergibt eine relative Unsicherheit des Extinktionskoeffizienten von ca. 13 %.

Die für Probe B berechneten integralen Extinktionskoeffizienten α'_{876} zeigen bei $\text{FWHH} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ keine signifikanten Abweichungen zu den Werten der Proben A und C, die Unsicherheit $u(\alpha'_{876})$ entspricht demzufolge der Streuung der Werte für eine Probe. Für Probe A beträgt die relative Unsicherheit von α'_{876} etwa 7 %.

Gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz sind die Extinktionen und Bandenflächen direkt proportional zum Extinktionskoeffizienten bzw. integralen Extinktionskoeffizienten. Für die Abschätzung der Unsicherheit der Extinktion E^b_{876} (und analog der Bandenfläche A^b_{876}) wird angenommen, dass

$$(5.6) \quad \frac{u(E^b_{876})}{E^b_{876}} \approx \frac{u(\epsilon'_{876})}{\epsilon'_{876}}$$

gilt. D.h., die relative Unsicherheit der Extinktion beträgt 13 % und die relative Unsicherheit der Bandenfläche 7 %. Diese Unsicherheiten gelten, wenn die Partikelgröße einen

Wert von 2 μm nicht überschreitet und die Differenz der Partikelgrößen der Kalibriersubstanz und des Analyten nicht größer als $\sim 1 \mu\text{m}$ sind.

Für die Anwendung der KBr-Pressstechnik können aus den oben beschriebenen Untersuchungen wichtige Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Genauere Gehaltsbestimmungen sind möglich, wenn anstelle der basislinienkorrigierten Extinktion die basislinienkorrigierte Fläche der ausgewählten Bande ausgewertet wird, da durch Streuungen der Partikelgröße bedingt die Reproduzierbarkeit von Extinktionen schlechter sind als die von Bandenflächen, die gegenüber Streuungen der Partikelgröße weniger empfindlich sind.
2. Die exakte Einhaltung einer Mahlprozedur bei den Kalibriermischungen und dem Analyten ist für die Richtigkeit des Verfahrens nicht entscheidend. Vielmehr muss es Ziel des Mahlprozesses sein, gleiche Partikelgrößen der Kalibriersubstanz und des Analyten herzustellen. Da die Halbwertsbreite einer Bande mit der Partikelgröße korreliert, kann durch einen Vergleich der Halbwertsbreiten der zu untersuchenden Bande beurteilt werden, ob diese Bedingung erfüllt ist. Für die $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ -Bande des Calciumcarbonats wurde ein Anstieg der Halbwertsbreite von $\text{FWHH} \approx 6 \text{ cm}^{-1}$ bei einem mittleren Partikeldurchmesser zwischen 1.2 und 1.6 μm auf $\text{FWHH} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ bei einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 2 μm beobachtet. Bei Partikeldurchmessern $> 2 \mu\text{m}$ ist eine quantitative Auswertung der Spektren generell nicht mehr sinnvoll.
3. Eine homogene Verteilung der Probe im Pressling kann nicht vorausgesetzt werden. Um die Unsicherheit des Analysenergebnisses infolge der Inhomogenität zu verringern, ist es erforderlich, die gesamte Probe im Pressling bei der Aufnahme des Spektrums zu erfassen. Dies kann durch Durchstrahlen der gesamten Oberfläche des Presslings erreicht werden, oder – wenn dies aus gerätetechnischen Gründen nicht möglich ist – durch Mitteln der Spektren, die an verschiedenen Positionen des Presslings gemessen wurden.
4. Die Anwendung der KBr-Pressstechnik bei quantitativen Untersuchungen von unlöslichen Feststoffen ist dann sinnvoll, wenn andere Methoden nicht zur Verfügung stehen oder entsprechend den Anforderungen an das Analyseverfahren die hohen Unsicherheiten des IR-spektroskopisch bestimmten Gehaltes toleriert werden können. Ein wesentlicher Vorteil der IR-Spektroskopie gegenüber anderen Methoden sind die einfache Durchführbarkeit des Verfahrens und die geringen anfallenden Kosten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Bestimmung des CaCO_3 -Gehaltes eine Unsicherheit von $\sim 10 \%$ erhalten.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war das Aufstellen von Unsicherheitsbilanzen für typische FT-IR-spektroskopische Analysen von Flüssigkeiten und Feststoffen. Der Schwerpunkt dabei war die Überprüfung der Ordinatenrichtigkeit an den Spektrometern IFS66 und IFS66v (Fa. Bruker, Ettlingen). Hierfür wurden ein Transmissionsstandard des NPL, der aus einem Schott NG11 Neutralglasfilter besteht, und von der IUPAC publizierte Extinktionskoeffizienten des Dichlormethans verwendet.

Einfluss der Fourier-Transformation

Bei Einhaltung optimaler Messbedingungen sind systematische Abweichungen der Ordinate (Extinktion oder Transmission) von den wahren Werten durch die Fourier-Transformation (FT) gegenüber den Unsicherheiten, die auf proben- oder gerätespezifische Einflussgrößen beruhen, vernachlässigbar gering. Diese Bedingungen sind: Apodisation mit der Trapezfunktion, die Akquisition doppelseitiger Interferogramme und Anwenden der Mertz-Phasenkorrektur mit Phasenauflösungen höher als 128 cm^{-1} .

Durch eine ungünstige Wahl der FT-Parameter können starke Verfälschungen der Bandenprofile verursacht werden, insbesondere durch die Wahl der Apodisationsfunktion, wenn die instrumentelle Auflösung in der gleichen Größenordnung liegt wie die Halbwertsbreite der zu untersuchenden Bande.

FT-IR-spektroskopische Messungen von Gläsern

Nach Optimierung der Messbedingungen stimmen die an beiden Spektrometern gemessenen Transmissionen des NPL-Standards im Rahmen der Messunsicherheit mit den vom NPL zertifizierten Werten überein. Die erweiterten Unsicherheiten liegen am IFS66v für alle Transmissionen mit $T > 0.1$ zwischen 0.4 und 0.6 % und am IFS66 für alle Transmissionen zwischen 0.6 und 1.2 %. Die erweiterten Unsicherheiten basislinienkorrigierter Extinktionen liegen am IFS66v bei etwa 0.2 % und am IFS66 zwischen 0.3 und 0.4 %.

Die Unsicherheitsbeiträge, die auf rein probenspezifische Einflussgrößen beruhen (Veränderung des Strahlenganges durch die Probe, Reflexionen zwischen den Probenoberflächen und optischen Bauteilen im Spektrometer, spektrale Interferenzen infolge von Mehrfachreflexionen innerhalb der Probenschicht und die Homogenität des NPL-Standards) sind gegenüber den Unsicherheitsbeiträgen, die auf gerätespezifischen Einflussgrößen beruhen, vernachlässigbar gering.

Als wesentlicher gerätespezifischer Parameter hat sich die Wahl der Aperturblende im Spektrometer erwiesen. An beiden Spektrometern besteht eine Abhängigkeit absoluter Transmissionen vom Durchmesser dieser Blende, durch den die Intensität der gesamten, auf den Detektor treffenden IR-Strahlung gesteuert werden kann. Diese Abhängigkeit wird auf die Nichtlinearität der eingesetzten DTGS-Detektoren zurückgeführt.

Da durch die Nichtlinearität eine systematische Verschiebung des gesamten Spektrums in die gleiche Richtung bewirkt wird, treten bei der Bestimmung basislinienkorrigierter Extinktionen sehr viel geringere Störungen durch die Nichtlinearität auf.

Für eine deutliche Verringerung der nichtlinearen Effekte wird ein optisches Filter als Strahlungsabschwächer eingesetzt, das ebenso wie der NPL-Standard einen cut-off bei ca. 2000 cm^{-1} aufweist.

Der NPL-Standard stimmt bezüglich seiner optischen und spektralen Eigenschaften (Brechungsindex, Schichtdicke, Anzahl und Form von Absorptionsbanden im OH-Valenzschwingungsbereich, cut-off bei ca. 2000 cm^{-1}) sehr gut mit anderen Glasproben überein. Die mit Hilfe des NPL-Standards optimierten Messbedingungen sind daher allgemein auf FT-IR-spektroskopische Messungen an Gläsern im OH-Valenzschwingungsbereich übertragbar.

FT-IR-spektroskopische Messungen von Flüssigkeiten

Für die Bestimmung des absoluten Extinktionskoeffizienten der $\nu(\text{CH}_2)$ -Bande des Dichlormethan durch Transmissionsmessungen in NaCl-Küvetten wurde nach Optimierung der Messbedingungen eine erweiterte Unsicherheit von 1.4 % und für die Bestimmung des absoluten integralen Extinktionskoeffizienten eine erweiterte Unsicherheit von 4.2 % ermittelt. Die erweiterten Unsicherheiten der entsprechenden basislinienkorrigierten Größen betragen jeweils 1.4 %. Die relativen Abweichungen von den von der IUPAC publizierten Standardwerten liegen zwischen 0.4 und 1.0 % und sind statistisch nicht signifikant.

Probenspezifische Einflussgrößen spielen bei FT-IR-spektroskopischen Messungen von Flüssigkeiten eine stärkere Rolle als bei den Messungen des NPL-Standards. Die durch die Reflexionen an den Außenseiten der Küvette und an den beiden Grenzflächen Probe-Küvettenfenster bedingten Strahlungsverluste müssen experimentell oder rechnerisch kompensiert werden. In dieser Arbeit werden diese Strahlungsverluste aus den Brechungsindices des Fenstermaterials berechnet. Reflexionen zwischen den Küvettenfenstern und optischen Bauteilen im Spektrometer sowie die Defokussierung der IR-Strahlung durch die Küvettenfenster führen zu Basislinienverschiebungen in den

Spektren. Weiterhin müssen spektrale Interferenzen, Temperaturschwankungen der im Spektrometer befindlichen Probe, die mit Schwankungen der Extinktionen und Bandenflächen in den Spektren der Probe korrelieren, und die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung als probenspezifische Einflussgrößen in der Unsicherheitsbilanz berücksichtigt werden.

Störungen durch die Nichtlinearität des DTGS-Detektors, wie sie bei den Messungen des NPL-Standards auftreten, wurden bei den Dichlormethan-Messungen nicht beobachtet.

Die quantitative Bestimmung von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff mit Hilfe der von der IUPAC publizierten Extinktionskoeffizienten hat gezeigt, dass die Verwendung der Extinktionskoeffizienten von Flüssigkeiten, die durch Messungen der reinen Substanz bestimmt wurden, für quantitative Bestimmungen nach einem Absolutverfahren mit einer hohen Unsicherheit verbunden ist. Auch nach Kompensation der Lösungsmittelabsorption wurden systematische Abweichungen > 10 % von den Sollwerten erhalten. Diese Vorgehensweise erfordert daher in jedem Fall eine Validierung des Verfahrens.

Eine sehr viel höhere Genauigkeit bei quantitativen Bestimmungen kann durch eine eigene Kalibrierung erreicht werden: Für die Unsicherheit der IR-spektroskopisch bestimmten Dichlormethan-Konzentration in den Testmischungen wurde nach eigener Kalibrierung ein Wert von etwa 1 % ermittelt.

Anwendung der KBr-Pressstechnik

Bei Anwendung der KBr-Pressstechnik für die quantitative Analyse von unlöslichen Feststoffen haben die Partikelgröße des Analyten und die Homogenität der Presslinge einen dominierenden Einfluss auf die Qualität der Spektren. Aufgrund dieser rein probenspezifischen Einflussgrößen, die sich experimentell oft nur sehr schlecht steuern lassen, ist eine Kalibrierung des Analyseverfahrens unumgänglich.

Wichtige Voraussetzungen für die quantitative Analyse von Feststoffen sind, dass die Partikeldurchmesser der Kalibriersubstanz und des Analyten einen Wert von ca. 2 µm nicht überschreiten und möglichst gleich groß sind.

Untersuchungen an Calciumcarbonat haben gezeigt, dass eine starke Abhängigkeit der Extinktion von der Mahldauer besteht, über die die Partikelgrößenverteilung des Analyten im Pressling beeinflusst wird. Als ein geeignetes Maß für die Beurteilung, wie gut die Partikelgrößen unterschiedlicher Calciumcarbonat-Proben übereinstimmen, hat sich die Halbwertsbreite der auszuwertenden Bande, die mit der Partikelgröße korreliert, erwiesen.

Da Bandenflächen gegenüber Änderungen der Partikelgröße weniger empfindlich sind, sind genauere quantitative Bestimmungen möglich, wenn anstelle der Extinktion die Fläche der ausgewählten Bande ausgewertet wird. Für die quantitative Bestimmung von Calciumcarbonat in Kaliumbromid wurde z.B. eine Unsicherheit von ~ 13 % bei Auswertung der Extinktion und von ~ 7 % bei Auswertung der Bandenfläche der $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ -Bande erhalten.

Eine inhomogene Verteilung der Probe im Pressling kann zu einer hohen Messunsicherheit führen, wenn nicht die gesamte Probe bei der Messung erfasst wird. Dies kann durch Durchstrahlen der gesamten Oberfläche des Presslings oder - wenn dies aus gerätetechnischen Gründen nicht möglich ist - durch Mitteln der an verschiedenen Positionen des Presslings gemessenen Spektren erreicht werden.

Die Anwendung der KBr-Pressstechnik bei quantitativen Bestimmungen von unlöslichen Feststoffen ist sinnvoll, wenn andere Methoden nicht zur Verfügung stehen oder entsprechend den Anforderungen an das Analyseverfahren die Unsicherheiten des IR-spektroskopisch bestimmten Gehaltes toleriert werden können.

7 Anhang

7.1 Messbedingungen und Geräteeinstellungen

In Tab. 42 sind die für FT-IR-spektroskopische Messungen des NPL-Standards festgelegten Messbedingungen und Geräteeinstellungen zusammengefasst (Kapitel 3), in Tab. 43 für Messungen des Dichlormethans (Kapitel 4) und in Tab. 44 für quantitative Bestimmungen von Calciumcarbonat (Kapitel 5)

Tab. 42: Messbedingungen und Geräteeinstellungen für Messungen des NPL-Standards an den FT-IR-Spektrometern IFS66 und IFS66v (Fa. Bruker, Ettlingen)

Optikparameter	
Strahlungsquelle:	Globar (MIR)
Detektor:	DTGS
Strahlteiler:	KBr/Ge
Spiegelgeschwindigkeit:	0.32 cm • s ⁻¹
Aperturdurchmesser:	4 mm
optischer Filter (Strahlungsabschwächer):	Glasfilter aus Fensterglas (d = 1.1 mm)
Akquisitionsparameter	
Akquisitionsmodus:	doppelseitige Interferogramme
Samplingintervall:	0.3164 µm
Auflösung:	4 cm ⁻¹
Anzahl Scans pro Spektrum:	32 (IFS66) bzw. 128 (IFS66V)
FT-Parameter	
Apodisationsfunktion:	Trapezfunktion (engl. „four point“)
Phasenkorrektur:	Mertz
Phasenauflösung:	4 cm ⁻¹
Zerofilling-Faktor:	2

Tab. 43: Messbedingungen und Geräteeinstellungen für Messungen von Dichlormethan am IFS66 (Fa. Bruker, Ettlingen)

Optikparameter	
Strahlungsquelle:	Globar (MIR)
Detektor:	DTGS
Strahlteiler:	KBr/Ge
Spiegelgeschwindigkeit:	0.32 cm • s ⁻¹
Aperturdurchmesser:	8 mm
Akquisitionsparameter	
Akquisitionsmodus:	doppelseitige Interferogramme
Samplingintervall:	0.3164 µm
Auflösung:	2 cm ⁻¹
Anzahl Scans pro Spektrum:	32
FT-Parameter	
Apodisationsfunktion:	Trapezfunktion (engl. „four point“)
Phasenkorrektur:	Mertz
Phasenauflösung:	4 cm ⁻¹
Zerofilling-Faktor:	4

Tab. 44: Messbedingungen und Geräteeinstellungen für quantitative Bestimmungen von Calciumcarbonat am IFS66v (Fa. Bruker, Ettlingen)

Optikparameter	
Strahlungsquelle:	Globar (MIR)
Detektor:	DTGS
Strahlteiler:	KBr/Ge
Spiegelgeschwindigkeit:	0.32 cm • s ⁻¹
Aperturdurchmesser:	8 mm
Akquisitionsparameter	
Akquisitionsmodus:	einseitige Interferogramme
Samplingintervall:	0.3164 µm
Auflösung:	2 cm ⁻¹
Anzahl Scans pro Spektrum:	64
FT-Parameter	
Apodisationsfunktion:	Trapezfunktion (engl. „four point“)
Phasenkorrektur:	Mertz
Phasenauflösung:	64 cm ⁻¹
Zerofilling-Faktor:	4

7.2 Berechnung symmetrischer Interferogramme

Ausgehend von einem simulierten Probenspektrum sind folgende Einzelschritte zur Berechnung eines Interferogramms erforderlich:

1. Berechnung eines simulierten Spektrums von 0 bis 15800 cm^{-1}
2. Umrechnung von Extinktion in Transmission
3. Berechnung des Einstrahlspektrums I der Probe aus dem Transmissionsspektrum T und dem Einstrahlspektrum einer Hintergrundmessung I_0 gemäß $I = T \cdot I_0$
4. Berechnung einseitiger, symmetrischer Interferogramme durch inverse FT²¹ der Einstrahlspektren für Probe und Hintergrund

Über die Länge der Interferogramme kann die Auflösung bestimmt werden (Tab. 45).

Tab. 45: Auflösung im Spektrum und Länge einseitiger, symmetrischer Interferogramme

Auflösung in cm^{-1}	1	2	4	8	16
Anzahl Datenpunkte	32768	16384	8192	4096	2048

Die Berechnung der Spektren in Extinktionseinheiten (Schritt 1) ist in Abschnitt 7.2.1 (Berechnung eines simulierten Glasspektrums) und Abschnitt 7.2.2 (Spektren mit einer schmalen Bande) beschrieben.

7.2.1 Simuliertes Glasspektrum

Das in Abschnitt 3.1.1 besprochene simulierte „Glasspektrum“ wird als Summe der Extinktionen von drei Banden und einer Grundlinie berechnet:

$$(A.1) \quad E = E_{\text{Bande1}} + E_{\text{Bande2}} + E_{\text{Bande3}} + E_{\text{Grundlinie}}$$

Für die Berechnung der Extinktionen E_{Bande2} und E_{Bande3} werden Lorentzfunktionen verwendet. Wegen ihrer asymmetrischen Form werden für die Bande 1 drei Lorentzfunktionen mit dicht benachbarter Bandenlage aufsummiert. Die allgemeine Form der Lorentzfunktion ist:

$$(A.2) \quad E = E_{\text{max}} \cdot \frac{(\text{FWHH} / 2)^2}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + (\text{FWHH} / 2)^2}$$

Hierin sind E die Extinktion der Bande bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}), E_{max} die Extinktion im Bandenmaximum, FWHH die Halbwertsbreite (in cm^{-1}) und $\tilde{\nu}_0$ die Lage der Bande im Spektrum (in cm^{-1}). Die Gleichungen für E_{Bande1} bis E_{Bande3} mit den verwendeten Parametern sind²²:

²¹ Eine entsprechende Funktion ist in der Spektrometersoftware OPUS enthalten.

²² Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Einheiten der Parameter weggelassen.

$$(A.3) \quad E_{\text{Bande 1}} = \frac{0.6 \cdot 220^2}{(\tilde{\nu} - 3525)^2 + 220^2} + \frac{0.3 \cdot 270^2}{(\tilde{\nu} - 3340)^2 + 270^2} + \frac{0.2 \cdot 380^2}{(\tilde{\nu} - 3110)^2 + 380^2}$$

$$(A.4) \quad E_{\text{Bande 2}} = \frac{0.9 \cdot 125^2}{(\tilde{\nu} - 2739)^2 + 125^2}$$

$$(A.5) \quad E_{\text{Bande 3}} = \frac{0.5 \cdot 100^2}{(\tilde{\nu} - 2473)^2 + 100^2}$$

Der Berechnung der Grundlinie im „Glasspektrum“ liegt eine Bande mit Gauss-Profil zugrunde, deren allgemeine Form

$$(A.6) \quad E = E_{\text{max}} \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{(\text{FWHH} / 2)^2}\right)$$

lautet. Die Parameter für die Berechnung von $E_{\text{Grundlinie}}$ sind: $E_{\text{max}} = 7$, $\tilde{\nu}_0 = 1700 \text{ cm}^{-1}$ und $\text{FWHH} = 700 \text{ cm}^{-1}$. In dem nach Schritt 2 berechneten Transmissionsspektrum werden vor der Berechnung des Einstrahlspektrums der Probe (Schritt 3) alle Transmissionswerte im Spektralbereich $\tilde{\nu} < 1700 \text{ cm}^{-1}$ gleich Null gesetzt. Das Transmissionsspektrum ist in Abb. 10 auf S. 28 dargestellt. Die Transmissionswerte der Minima und Maxima im Spektrum sind in Tab. 46 zusammengefasst.

Tab. 46: Transmissionswerte im berechneten „Glasspektrum“ an den Positionen $\tilde{\nu} = 3478 \text{ cm}^{-1}$, 3012 cm^{-1} , 2738 cm^{-1} , 2583 cm^{-1} und 2461 cm^{-1}

T_{3478}	T_{3012}	T_{2738}	T_{2583}	T_{2461}
0.113549	0.266127	0.067006	0.159807	0.097708

7.2.2 Spektren mit einer schmalen Bande

Ausgangspunkt für die in Abschnitt 4.2.1 besprochene Untersuchung der Apodisation bei schmalen Banden sind Spektren, die als einziges Signal eine Bande mit Lorentz-Profil enthalten. Die Parameter der Bande in den berechneten Spektren sind in Tab. 47 zusammengefasst.

Tab. 47: Extinktion E_{max} und Fläche A von Banden mit Lorentz-Profil ($\tilde{\nu}_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\text{FWHH} = 8.7 \text{ cm}^{-1}$)

E_{max}	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8
$A \text{ in cm}^{-1}$	4.07707	8.15414	12.2312	16.3083	20.3854	24.4624

7.3 Berechnung unsymmetrischer Interferogramme

Um die Verfahren zur Phasenkorrektur nach Mertz und Forman im Hinblick auf die Richtigkeit der Ergebnisse zu untersuchen (s. Abschnitt 4.2.2), wurden doppelseitige Interferogramme mit vorgegebener Phase und $N = 28436$ Datenpunkten berechnet. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung (A.7) [8]:

$$(A.7) \quad I(\delta_j) = \text{const} \cdot \sum_{i=0}^{N-1} B(\tilde{\nu}_i) \cdot \cos(2\pi\tilde{\nu}_i\delta_j + \Theta(\tilde{\nu})) \cdot \Delta\tilde{\nu} \quad (j = -N + 1, \dots, N - 1)$$

$I(\delta_j)$ ist die Intensität im Interferogramm bei dem Gangunterschied δ_j und $\Delta\tilde{\nu}$ der Samplingspunktabstand im Spektrum $B(\tilde{\nu})$. Die Phase $\Theta(\tilde{\nu})$ wurde durch Anpassen der Gleichung (A.8) (eine Funktion mit 6. Ordnung) an ein reales Phasenspektrum erhalten.

$$(A.8) \quad \Theta(\tilde{\nu}) = a_0 + a_1 \cdot \tilde{\nu} + a_2 \cdot \tilde{\nu}^2 + a_3 \cdot \tilde{\nu}^3 + a_4 \cdot \tilde{\nu}^4 + a_5 \cdot \tilde{\nu}^5 + a_6 \cdot \tilde{\nu}^6$$

Die Parameter dieser Funktion sind in Tab. 48 zusammengefasst.

Tab. 48: Parameter für die Berechnung der Phase nach Gl. (A.8)

a_0	15.8897
a_1 in cm	$7.87233 \cdot 10^{-3}$
a_2 in cm^2	$-5.08770 \cdot 10^{-6}$
a_3 in cm^3	$1.33831 \cdot 10^{-9}$
a_4 in cm^4	$-1.64143 \cdot 10^{-13}$
a_5 in cm^5	$9.42741 \cdot 10^{-18}$
a_6 in cm^6	$-2.03892 \cdot 10^{-22}$

Durch Anpassen des Planckschen Strahlungsgesetzes an ein experimentelles Hintergrundspektrum wurde folgende Funktion zur Berechnung eines simulierten Hintergrundspektrums erhalten (B_0 in willkürlichen Einheiten, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}):

$$(A.9) \quad B_0 = \frac{1.5 \cdot 10^{-09} \cdot \tilde{\nu}^3}{e^{0.0016 \cdot \tilde{\nu}} - 1}$$

Das Einstrahlspektrum der Probe wird daraus gemäß

$$(A.10) \quad B = B_0 \cdot 10^{-E}$$

berechnet, worin E für eine Lorentzfunktion gemäß Gleichung (A.2) mit den Parametern $E_{\text{max}} = 1.2$, $\text{FWHH} = 8.7 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ steht.

Die Berechnung der Interferogramme für das Proben- und Hintergrundspektrum gemäß den Gleichungen (A.7) bis (A.10) erfolgte mit einem in der Programmiersprache FORTRAN77 erstellten Programm.

7.4 Berechnung optischer Konstanten von Mischungen

Für die Modellrechnungen mit Hilfe der Airy-Gleichung zum Einfluss der spektralen Interferenzen in den Spektren der Lösungen von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff (Abschnitt 4.7.1) müssen die Brechungsindices n und die linearen Absorptionskoeffizienten K der Lösungen aus den optischen Konstanten der reinen Substanzen berechnet werden.

Die Konzentrationen von Tetrachlorkohlenstoff c_{Tetra} und Dichlormethan c_{DCM} sind über folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$(A.11) \quad c_{\text{Tetra}} = c_{\text{mol,Tetra}} - \frac{V_{\text{mol,DCM}}}{V_{\text{mol,Tetra}}} \cdot c_{\text{DCM}}$$

Die Berechnung der Brechungsindices der Lösungen $n_{\text{Lösung}}$ erfolgt nach folgender Gleichung:

$$(A.12) \quad n_{\text{Lösung}} = \frac{V_{\text{mol,DCM}}}{V_{\text{gesamt}}} \cdot c_{\text{DCM}} \cdot n_{\text{DCM}} + \frac{V_{\text{mol,Tetra}}}{V_{\text{gesamt}}} \cdot c_{\text{Tetra}} \cdot n_{\text{Tetra}}$$

Das Gesamtvolumen der Lösungen V_{gesamt} kann näherungsweise aus den Konzentrationen c_{DCM} und c_{Tetra} sowie den Molvolumina $V_{\text{mol,DCM}}$ und $V_{\text{mol,Tetra}}$ der reinen Substanzen berechnet werden:

$$(A.13) \quad V_{\text{gesamt}} \approx c_{\text{DCM}} \cdot V_{\text{mol,DCM}} + c_{\text{Tetra}} \cdot V_{\text{mol,Tetra}}$$

Für die Extinktion einer Lösung von Dichlormethan in Tetrachlorkohlenstoff gilt:

$$(A.14) \quad E = E_{\text{DCM}} + E_{\text{Tetra}} = (\varepsilon_{\text{DCM}} \cdot c_{\text{DCM}} + \varepsilon_{\text{Tetra}} \cdot c_{\text{Tetra}}) \cdot d$$

Der in Klammern stehende Ausdruck entspricht dem linearen Absorptionskoeffizienten K der Lösungen:

$$(A.15) \quad K = \varepsilon_{\text{DCM}} \cdot c_{\text{DCM}} + \varepsilon_{\text{Tetra}} \cdot c_{\text{Tetra}}$$

Die Molvolumina der reinen Substanzen bei $\sim 25^\circ\text{C}$ sind $V_{\text{mol,DCM}} = 64.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und $V_{\text{mol,Tetra}} = 96.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Die molare Konzentration ist über $c_{\text{mol}} = 1 / V_{\text{mol}}$ mit dem Molvolumen verknüpft, d.h. $c_{\text{mol,Tetra}} = 10.32 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Das n - und das ε -Spektrum von Dichlormethan werden der Monographie [24] entnommen. Die Brechungsindices von Tetrachlorkohlenstoff werden anhand der Funktion $y = n_0 - a / (x - b)$ berechnet, deren Parameter $n_0 = 1.45147$, $a = 14.6370 \text{ cm}^{-1}$ und $b = 784.026 \text{ cm}^{-1}$ durch Anpassung an die fünf im Spektralbereich von 1650 cm^{-1} bis 795 cm^{-1} in [55] publizierten Daten ermittelt wurden. Aus einem experimentellen Extinktionsspektrum wurde gemäß $\varepsilon = E / c_{\text{mol}}$ ein ε -Spektrum von Tetrachlorkohlenstoff berechnet und dieses durch Verschieben um einen konstanten Betrag auf der Ordinate den in [55] publizierten Daten angeglichen.

Literaturverzeichnis

- [1] ISO/IEC 17025, „Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien“, ISO, Genf, 1999
- [2] „The fitness for purpose of analytical methods“, EURACHEM, 1998
- [3] „Guide to the expression of uncertainty in measurement“, ISO, Genf, 1993
- [4] „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen“, DIN, Berlin, 1995
- [5] „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“, EURACHEM/CITAC, 2. Auflage, 2000
- [6] W. Hässelbarth, „Rückführbarkeit analytischer Messungen“ in: A.M. Bahadir, K. Danzer, W. Engewald, W. Fresenius, R. Galensa, H. Günzler, W. Huber, M. Linscheid, G. Schwedt, G. Tölg (Hrsg.), „Analytiker Taschenbuch“, Band 19, Springer, Berlin, 1998, S. 45-74
- [7] A. Zschunke (Hrsg.), „Reference Materials in Analytical Chemistry – A Guide for Selection and Use“, Springer, Berlin, 2000
- [8] R. J. Bell, „Introductory Fourier Transform Spectroscopy“, Academic Press, New York, 1972
- [9] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, „Fourier Transform Infrared Spectrometry“, John Wiley, New York, 1986
- [10] Bruker Optik GmbH, „Software-Handbuch zur Applikations- und Meßsoftware OPUS-NT“, Version 2.0, 1999
- [11] H. Günzler, H. M. Heise, „IR-Spektroskopie“, 3. Auflage, VCH, Weinheim, 1996, S. 86
- [12] M. S. Hutson, M. S. Braiman, „Direct phase correction on differential FT-IR spectra“, Appl. Spectrosc., **52** (1998) 974-984
- [13] J. E. Bertie, Y. Apelblat, „Infrared intensities of liquids XIX: A simple and effective approximate method for the calculation of infrared optical constant spectra of liquids from transmission measurements“, Appl. Spectrosc., **50** (1996) 1039-1046
- [14] H. Staat, H. M. Heise, E. H. Korte, „Fehleranalyse für die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von Flüssigkeiten im infraroten Spektralbereich“, Fresenius Z. Anal. Chem., **316** (1983) 170-179
- [15] S. G. Kaplan, L. M. Hanssen, R. U. Datta, „Testing the radiometric accuracy of Fourier transform infrared transmittance measurements“, Appl. Optics, **36** (1997) 896-8908
- [16] F. Geotti-Bianchini, H. Geißler, F. Kramer, I. H. Smith, „Recommended procedure for the IR spectroscopic determination of water in soda-lime-silica glass - Report of the International Commission on Glass (ICG) Technical Committee 14 „Gases in Glass““, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol., **72** (1999) 103-111
- [17] A. R. H. Cole, „Tables of wavenumbers for the calibration of infrared spectrometers“, International Union of Pure and Applied Chemistry (Hrsg.), 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, 1977
- [18] F. J. J. Clarke, „The absolute calibration of mid-infrared standards“, Anal. Chim. Acta, **380** (1999) 127-141
- [19] M. A. Ford, „Dispersive vs. FT-IR photometric accuracy - Can it be measured?“ in: C. Burgess, K. D. Mielenz (Hrsg.), „Advances in standards and methodology in spectrophotometry“, Elsevier, Amsterdam, 1987, S. 359-366

-
- [20] Standardreferenzmaterialien SRM 2053, 2054, 2055 und 2056 (Eine nähere Beschreibung ist im Online-Katalog für Standardreferenzmaterialien des NIST unter <http://srmcatalog.nist.gov> enthalten.)
- [21] Z. M. Zhang, L. M. Hanssen, J. J. Hsia, R. U. Datla, C. Zhu, P. R. Griffiths, „A procedure for testing the radiometric accuracy of Fourier transform infrared spectrometers“, *Mikrochim. Acta [Suppl.]*, **14** (1997) 315-316
- [22] C. M. Deeley, R. A. Spragg, J. Oelichmann, „Systemvalidierung für analytische FT-IR-Untersuchungen“, *Chemie in Labor und Biotechnik*, **47** (1996) 112-115
- [23] B. T. Bowie, P. R. Griffiths, „Measurement of the sensitivity and photometric accuracy of FT-IR spectrometers“, *Appl. Spectrosc.*, **54** (2000) 1192-1202
- [24] J.E. Bertie, C.D. Keefe, R.N. Jones, „Tables of intensities for the calibration of infrared spectroscopic measurement in the liquid phase“, *International Union of Pure and Applied Chemistry (Hrsg.)*, Blackwell Science, Oxford, 1995
- [25] P. M. Chu, F. R. Guenther, G. C. Rhoderick, W. J. Lafferty, „The NIST quantitative infrared database“, *J. Res. Natl. Inst. Technol.*, **104** (1999) 59-81
- [26] J. R. Birch, F. J. J. Clarke, „Fifty categories of ordinate error in Fourier transform spectroscopy“, *Spectroscopy Europe*, **7** (1995) 16-22
- [27] T. Hirschfeld, „Quantitative FT-IR: A detailed look at the problems involved“ in: J. R. Ferraro, L. J. Basile (Hrsg.), „Fourier transform infrared spectroscopy“, Band 2, Academic Press, New York, 1979, S. 193-242
- [28] G. Guelachville, „Distortions in Fourier spectra and diagnosis“ in: G. A. Vanasse (Hrsg.), „Spectrometric techniques“, Band 2, Academic Press, New York, 1983, S. 1-62
- [29] F. Geotti-Bianchini, I. H. Smith, P. van Nijnatten, H. Geißler, G. Bucher, „Intercomparsion of IR transmittance measurements on water containing glasses - Report of the International Comission on Glasses (ICG) Technical Committee 14, Gases in Glass“, *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.*, **73** (2000) 309-318
- [30] G. Jalsovszky, „Resolution errors in FT-IR absorbance measurements“, *J. Mol. Struct.*, **114** (1984) 127-132
- [31] J. L. Domenech, M. V. Garcia, M. A. Raso, „Conditions of measurement of infrared absorption band intensities by Fourier transform spectrometry“, *J. Mol. Struct.*, **142** (1986) 213-216
- [32] S. F. Parker, P. B. Tooke, „The effect of apodisation and finite resolution on Fourier transform infrared and Raman spectra“, *Spectrochim. Acta Part A*, **53** (1997) 2245-2252
- [33] A. Reklat, W. Bessau, A. Kohl, „Systematic errors of FT-IR transmission spectra“, *Mikrochim. Acta*, **14** (1997) 307-309
- [34] R. J. Anderson, P. R. Griffiths, „Errors in absorbance measurements in infrared Fourier transform spectrometry because of limited instrument resolution“, *Anal. Chem.*, **47** (1975) 2339-2347
- [35] D. B. Chase, „Phase correction in FT-IR“, *Appl. Spectrosc.*, **36** (1982) 240-244
- [36] J. R. Birch, F. J. J. Clarke, „Interreflection errors in Fourier transform spectroscopy: A preliminary appraisal“, *Anal. Chim. Acta*, **380** (1999) 369-378

-
- [37] H. W. H. M. Jongbloets, M. J. H. van de Steeg, E. J. C. M. van der Werf, J. H. M. Stoelinga, P. Wyder, „Spectrum distortion in far-infrared Fourier spectroscopy by multiple reflections between sample and Michelson interferometer", *Infrared Physics*, **20** (1980) 185-192
- [38] C. P. Tripp, R. A. McFarlane, „Discussion of the stray light rejection efficiency of FT-IR spectrometers - The effects of sample emission on FT-IR spectra", *Appl. Spectrosc.*, **48** (1994) 1138-1142
- [39] D. B. Chase, „Nonlinear detector response in FT-IR", *Appl. Spectrosc.*, **38** (1984) 491-494
- [40] R. L. Richardson, Jr., H. Yang, P. R. Griffiths, „Evaluation of a correction for photometric errors in FT-IR spectrometry introduced by a nonlinear detector response", *Appl. Spectrosc.*, **52** (1998) 565-571
- [41] R. L. Richardson, Jr., H. Yang, P. R. Griffiths, „Effects of detector nonlinearity on spectra measured on three commercial FT-IR", *Appl. Spectrosc.*, **52** (1998) 572-578
- [42] Z. M. Zhang, L. M. Hanssen, „A computer simulation of the nonlinearity effect on FT-IR measurements", *Mikrochim. Acta [Suppl.]*, **14** (1997) 317-319
- [43] Z. M. Zhang, C. J. Zhu, L. M. Hanssen, „Absolute detector calibration applied to nonlinearity error correction in FT-IR measurements", *Appl. Spectrosc.*, **51** (1997) 576-579
- [44] A. Keens, A. Simon, „Correction of nonlinearities in detectors in Fourier transform spectroscopy", U.S. Patent Nr. 4927269, 22. Mai 1990
- [45] D. M. MacBride, C. G. Malone, J. P. Hebb, E. G. Cravalho, „Effect of temperature variation on FT-IR spectrometer stability", *Appl. Spectrosc.*, **51** (1997) 43-50
- [46] I. K. Salomaa, J. K. Kauppinen, „Origin of and compensation for the baseline errors in Fourier transform spectra", *Appl. Spectrosc.*, **52** (1998) 579-586
- [47] U. Harder, H. Geißler, M. Gaber, M. Hähnert, O. Dersch, F. Rauch, „Determination of the water content of alkali lime silica glasses by IR spectroscopy using nuclear reaction analysis for calibration", *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.*, **71** (1998) 12-18
- [48] U. Harder, H. Geißler, M. Hähnert, „IR-spektroskopische Untersuchungen zum strukturellen Einbau und zur Bestimmung von Wasser in Gläsern", *Zweijahres-Zwischenbericht zum DFG-Antrag Ge 897/1-1*, BAM, Berlin, 1998
- [49] J. E. Bertie, R. N. Jones, C. D. Keefe, „Infrared intensities of liquids XI: Accurate optical constants and molar coefficients between 6225 and 500 cm^{-1} of benzene at 25°C, from spectra recorded in several laboratories", *Appl. Spectrosc.*, **47** (1993) 891-911
- [50] J. E. Bertie, R. N. Jones, Y. Apelbat, C. D. Keefe, „Infrared intensities of liquids XIII: Accurate optical constants and molar coefficients between 6500 and 435 cm^{-1} of toluene at 25°C, from spectra recorded in several laboratories", *Appl. Spectrosc.*, **48** (1994) 127-143
- [51] J. E. Bertie, R. N. Jones, Y. Apelbat, C. D. Keefe, „Infrared intensities of liquids XIV: Accurate optical constants and molar coefficients between 4800 and 450 cm^{-1} of chlorobenzene at 25°C, from spectra recorded in several laboratories", *Appl. Spectrosc.*, **48** (1994) 144-159
- [52] J. E. Bertie, Z. L. Lan, R. N. Jones, Y. Apelbat, „Infrared intensities of liquids XVIII: Accurate optical constants and molar absorption coefficients between 6500 and 800 cm^{-1} of dichloromethane at 25°C, from spectra recorded in several laboratories", *Appl. Spectrosc.*, **49** (1995) 840-851

-
- [53] J. E. Bertie, R. N. Jones, V. Behnan, „Infrared intensities of liquids II: Accuracy of FT-IR transmission measurements", *Appl. Spectrosc.*, **39** (1985) 401-404
- [54] J. E. Bertie, R. N. Jones, V. Beham, „Infrared intensities of liquids III: The photometric accuracy of FT-IR transmission spectra of C₅H₁₀, CH₃NO₂, CH₂Cl₂, C₆H₆, C₆H₅·CH₃, and C₆H₅Cl in the liquid state at 25°C in 11- to 500-μm cells", *Appl. Spectrosc.*, **40** (1986) 427-434
- [55] T. G. Goplen, D. G. Cameron, R. N. Jones, „Absolute absorption intensity and dispersion measurements on some organic liquids in the infrared", *Appl. Spectrosc.*, **34** (1980) 657-691
- [56] L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J. M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J. Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, P. Varanasi, „The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 edition", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **60** (1998) 665-710
- [57] M. B. Esler, D. W. T. Griffith, S. R. Wilson, L. P. Steele, „Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 1. Simultaneous analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in air", *Anal. Chem.*, **72** (2000) 206-215
- [58] J. E. Bertie, C. D. Keefe, „Infrared intensities of liquids VIII: Accurate baseline correction of transmission spectra of liquids for computation of absolute intensities, and the 1036 cm⁻¹ band of benzene as a potential intensity standard", *Can. J. Chem.*, **69** (1991) 1609-1618
- [59] J. P. Hawranek, P. Neelakantan, R. P. Young, R. N. Jones, „The control of errors in i.r. spectrometry - III. Transmission measurements using thin cells", *Spectrochim. Acta Part A*, **32** (1976) 75-84
- [60] J. P. Hawranek, P. Neelakantan, R. P. Young, R. N. Jones, „The control of errors in i.r. spectrometry - IV. Corrections for dispersion distortion and the evaluation of both optical constants", *Spectrochim. Acta Part A*, **32** (1976) 85-98
- [61] J. E. Bertie, S. L. Zhang, R. N. Jones, Y. Apelblat, C. D. Keefe, „Determination and use of secondary infrared intensity standards", *Appl. Spectrosc.*, **49** (1995) 1821-1825
- [62] E. D. Palik, „Handbook of Optical Constants of Solids", Academic Press, Orlando, 1985
- [63] H. H. Li, „Refractive index of alkali halides and its wavelength and temperature derivatives", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **5** (1976) 329-528
- [64] J. Timmermans, „Physico-chemical constants of pure organic compounds", Elsevier, New York, 1950, Band 1, S. 215
- [65] H. H. Landolt, R. Börnstein, A. Eucken, „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik", 6. Auflage, Springer, Berlin, 1971, Band 2, S. 651
- [66] H. H. Landolt, R. Börnstein, A. Eucken, „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik", 6. Auflage, Springer, Berlin, 1971, Band 2, S. 654
- [67] W. Bremser, H. Hässelbarth, „Controlling uncertainty in calibration", *Anal. Chim. Acta*, **348** (1997) 61-69
- [68] G. Duyckaerts, „The infrared analysis of solid substances - A review", *Analyst*, **84** (1959) 201-214
- [69] O. Y. Ataman, H. B. Mark, Jr., „Alkali halide pelleting technique for solid sampling in infrared spectroscopy", *Appl. Spectrosc. Rev.*, **13** (1977) 1-13

-
- [70] M. Ravreby, „Quantitative determination of cocaine and heroin by Fourier transform infrared spectrophotometry“, J. Forensic Sciences, **32** (1987) 20-37
- [71] M. Baucells, N. Ferrer, P. Gómez, G. Lacort, M. Roura, „Determination of caffeine in solid pharmaceutical samples by FT-IR spectroscopy“, Mikrochim. Acta, **112** (1993) 87-98
- [72] N. Ferrer, P. Gómez, M. Roura, M. Baucells, „Quantification of dodecylbenzenesulfonate and tripolyphosphates in solid commercial samples of detergents“, Vib. Spectrosc., **10** (1996) 229-237
- [73] J. D. B. Featherstone, S. Pearson, R. Z. LeGeros, „An infrared method for quantification of carbonate in carbonated apatites“, Caries Res., **18** (1984) 63-66
- [74] M. A. Legodi, D. de Waal, J. H. Potgieter, „Quantitative determination of CaCO₃ in cement blends by FT-IR“, Appl. Spectrosc., **55** (2001) 361-365
- [75] BGI 505-30, „Verfahren zur Bestimmung der Massenanteile von Chrysotilasbest und Amphibolasbesten“, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Fachausschuss „Chemie“, 1991
- [76] A. G. Xyla, P. G. Koutsoukos, „Quantitative analysis of calcium carbonate polymorphs by infrared spectroscopy“, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **85** (1989) 3165-3172
- [77] F. A. Andersen, D. Kralj, „Determination of the composition of calcite-vaterite mixtures by infrared spectrophotometry“, Appl. Spectrosc., **45** (1991) 1748-1751
- [78] H. H. Oelert, „Infrarotspektroskopische Gruppenanalyse an festen aromatischen Vielstoffgemischen“, Z. Anal. Chem., **231** (1967) 81-105
- [79] T. Burger, J. Kuhn, R. Carps, J. Fricke, „Quantitative determination of the scattering and absorption coefficients from diffuse reflectance and transmittance measurements: Application to pharmaceutical powders“, Appl. Spectrosc., **51** (1997) 309-317
- [80] R. Lejeune, G. Duyckaerts, „Note concernant les spectres infrarouges poudres“, Spectrochim. Acta, **6** (1954) 194-197
- [81] G. Duyckaerts, „Contribution à l'analyse quantitative par les spectres d'absorption infrarouge des poudres I. Examen théorique de la question“, Spectrochim. Acta, **7** (1955) 25-31
- [82] M. J. Bonhomme, „Contribution à l'analyse quantitative par les spectres d'absorption infrarouge des poudres II. Etude expérimentale“, Spectrochim. Acta, **7** (1955) 32-44
- [83] J. Hlavay, K. Jonas, S. Elek, J. Inczedy, „Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods - I. Investigation on clay minerals“, Clays and Clay Minerals, **25** (1977) 451-456
- [84] J. Hlavay, K. Jonas, S. Elek, J. Inczedy, „Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods - II. Investigation on quartz and feldspar“, Clays and Clay Minerals, **26** (1978) 139-143
- [85] T. J. Bruno, „Sampling accessories for infrared spectrometry“, Appl. Spectrosc. Rev., **34** (1999) 91-120

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom August 1998 bis Oktober 2001 im Labor I.32 „Schwingungsspektroskopie“ der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. A. Zschunke, möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und die stete Unterstützung und Förderung herzlich danken.

Allen Kollegen und Kolleginnen des Labors I.32 danke ich für das freundschaftliche Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft, mich bei der Anfertigung dieser Arbeit zu unterstützen. Insbesondere danke ich Frau A. Kohl und Frau W. Bessau für die tatkräftige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten im Labor. Bei Frau Dr. A. Reklat möchte ich mich für die wissenschaftliche Betreuung bei den experimentellen Arbeiten bedanken und vor allem dafür, dass sie auch nach ihrer Pensionierung trotz gesundheitlicher Beschwerden zu Diskussionen meiner Ergebnisse bereit war. Herrn Dr. W. Pilz bin ich für die Ausdauer und Geduld dankbar, mit er mir Gesetzmäßigkeiten der Optik erklärt hat. Herrn Dr. H. Geißler danke ich für die fachlichen Diskussionen und für die Unterstützung in allen organisatorischen Dingen. Frau Dr. Ch. Peuker danke ich ganz herzlich für die zahlreichen Diskussionen und Anmerkungen zum Manuskript. Sie hat mir damit bei der Klärung vieler Fragen geholfen, die sich erst beim Zusammenfassen der Ergebnisse offenbart haben.

Frau M. Gemeinert und Frau M. Buchholz (beide Labor V.42) danke ich für die Bestimmung der Partikelgrößen der Calciumcarbonat-Proben.

Den Herren Dr. W. Bremser und Dr. W. Hässelbarth (beide Referat I.01) danke ich für die intensive Unterstützung bei der Auswertung der experimentellen Daten und dem Aufstellen der Unsicherheitsbilanzen.

Bei Herrn W. Hartmann von der Fa. Bruker Optik GmbH möchte ich mich für seine ständige Hilfsbereitschaft bei der Klärung geräte- und softwarespezifischer Fragen bedanken.

Lebenslauf

25.10.1970:	geboren in Melle
Mai 1990:	Abitur am Gymnasium Melle
Oktober 1990:	Studienbeginn an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld
April 1995 bis März 1997:	studentische Hilfskraft in der Abteilung Sonderabfallentsorgung der Universität Bielefeld
Februar 1996:	Prüfung zur eingeschränkten Sachkenntnis nach §§ 2 Abs. 2 Nr. 1, 5 Abs. 2 Chemikalien-Verbotsverordnung
März 1996 bis Dezember 1996:	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Müller (AC I): „Untersuchungen zur Darstellung von gemischten Phosphat-Vanadat Anhydriden“
Dezember 1996:	Studienabschluß: Diplom-Chemiker
seit August 1998:	wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
Oktober 1998:	DAP-Schulung „Akkreditierungs- und Begutachtungstechnik für Prüflaboratorien nach DIN EN 45001 bis DIN EN 45003“

Selbständigkeitserklärung

Diese Arbeit wurde von Hakan Peter Yozgatli im Zeitraum von August 1998 bis Oktober 2001 an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung selbständig angefertigt. Es wurden keine anderen als die aufgeführten Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Berlin, den 13. Dezember 2001